

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО**

**ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ
«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»
ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ**



17-18 травня 2017 р.

м. Житомир

УДК 061 54(06)

ББК Гя431

А 43

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 13 від 26 травня 2017 року).

Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (17-18 травня 2017 року). Матеріали конференції. – Житомир: Видавництво Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2017. – 258 с., іл.

Збірник містить тези доповідей, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях неорганічної та фізичної хімії, матеріалознавства та нанотехнологій, аналітичної хімії та хімії навколишнього середовища, хімії органічних та високомолекулярних сполук, теорії та методики навчання хімії. Дослідження виконані у навчальних закладах та наукових установах України. Матеріали друкуються в авторській редакції.

Програмний організаційний комітет

<i>Саух Петро Юрійович</i>	ректор ЖДУ імені Івана Франка, д.філос.н., проф., (голова);
<i>Шендрик Олександр Миколайович</i>	декан хімічного факультету, завідувач кафедри біохімії та фізичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, д.х.н., проф.;
<i>Голуб Олександр Андрійович</i>	декан факультету природничих наук НаУКМА, д.х.н., проф.;
<i>Нінова Тетяна Степанівна</i>	директор ННІ природничих наук ЧНУ імені Богдана Хмельницького, к.пед.н, доц.;
<i>Сейко Наталія Андріївна</i>	проректор з наукової роботи ЖДУ імені Івана Франка, д.пед.н., проф.;
<i>Мінаєв Борис Пилипович</i>	завідувач кафедри хімії та наноматеріалознавства ЧНУ імені Богдана Хмельницького, д.х.н, проф.;
<i>Чумак Володимир Валентинович</i>	завідувач кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н., доц.;
<i>Радіо Сергій Вікторович</i>	завідувач науковою частиною, доцент кафедри неорганічної та аналітичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, к. х.н., доц.;
<i>Вакалюк Поліна Василівна</i>	заступник декана факультету природничих наук, доцент кафедри хімії НаУКМА, к.х.н.;
<i>Розанцев Георгій Михайлович</i>	завідувач кафедри неорганічної та аналітичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, д. х.н., проф.;
<i>Гетьман Євген Іванович</i>	професор кафедри неорганічної та аналітичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, д. х.н.;
<i>Жильцова Світлана Віталіївна</i>	доцент кафедри біохімії та фізичної хімії ДНУ імені Василя Стуса, к. х. н., доц.;
<i>Листван Віталій Володимирович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кусяк Наталія Володимирівна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Листван Володимир Миколайович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Кичирук Ольга Юріївна</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Денисюк Роман Олександрович</i>	доцент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.х.н.;
<i>Анічкіна Олена Василівна</i>	асистент кафедри хімії ЖДУ імені Івана Франка, к.п.н..

Адреса редколегії:

10008, м. Житомир, вул. Пушкіна, 42, природничий факультет, кафедра хімії

©ЖДУ імені Івана Франка, 2017

ЗМІСТ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....12

MAGA I.M. LIQUID CHROMATOGRAPHY USING AZODERIVATION REACTION TO DETERMINE THE 3-BROMOMETHYLPHENOLES BY METHODS HIGH PERFORMANCE13

АЛЬОХІНА Т.М. ДО ПРОБЛЕМИ АБІОТИЧНИХ ІНДИКАТОРІВ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ГІДРОЕКОСИСТЕМ.....14

БАБЧУК Л.Р. ВИДІЛЕННЯ ЙОНІВ КАДМІЮ ПОВЕРХНЕЮ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБУ, ПРИЗНАЧЕНОГО ДЛЯ КОНТАКТУ З ХАРЧОВИМИ ПРОДУКТАМИ.....16

БАРДАДИМ О. В., ПОГРЕБНЯК О. С. ГАЗОВО-ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ З МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ ДЕТЕКТУВАННЯМ БРОМАТІВ N,N-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ18

ГЕРЦИК О.М., ШУРКО С.Є., ПЕРЕВЕРЗЄВА Т.Г., КОВБУЗ М.О., ПАНДЯК Н.Л. МОДИФІКАЦІЯ АМОРФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ $Fe_{55}Ni_8Co_6Mo_4Cr_2V_1Al_2P_9C_6B_5Si_2$19

ДОБРИЯН М.А., ПРАВДА А.А. ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ.22

ГАЙДУК О.В. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ $YAG:Cr, Ca$24

КЕЛЬІНА С.Ю. ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ В СИСТЕМ УФ-НАНО- $TiO_2-K_2Cr_2O_7$ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ХСК.25

КЛОВАК В.О., ЛЕЛЮШОК С.О. МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ СВИНЦЮ У ФАЗУ НІПАР TRITON X-10028

КОВАЛЬ І.З. КІНЕТИЧНИЙ ПОРЯДОК РУЙНУВАННЯ БАЦИЛЯРНИХ КЛІТИН В КАВІТАЦІЙНИХ УМОВАХ29

НОВІЦЬКА О.І., БАС Ю.П., ЛИННИК Р.П., ШАБЛИКІНА О.В., ЗАПОРОЖЕЦЬ О.А. 3-(2,4-ДИГІДРОКСИФЕНІЛ)-1Н-ХРОМЕН-1-ОН ЯК ФЛЮОРЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДОФАМІНУ.....30

ЯЦКОВ М.В., КОРЧИК Н.М., ПРОРОК О.А. ВИЛУЧЕННЯ КУПРУМУ ІЗ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ ВІДХОДІВ У ПРИДАТНІЙ ДЛЯ ПОДАЛЬШОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ТА ВИКОРИСТАННЯ ФОРМІ.....31

СОКИРКО О.В., ЛЕЛЮШОК С.О. ЗАКОНОМІРНОСТІ МІЖФАЗОВОГО РОЗПОДІЛУ ДЕЯКИХ АЛКАЛОЇДІВ У ВОДНО-МІЦЕЛЯРНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ TRITON X-100.....34

ТЕРЕЩЕНКО О.В., БОХАН Ю.В., ДЕНИСЕНКО Є.П. ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИБІОТИКІВ НІТРОФУРАНОВОГО РЯДУ В МЕДІ36

ШИПУЛІНА А.В. ХІМІКО-ЕКОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НА ҐРУНТИ УРАНОВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ38

ШЕВЦОВА О.О. РЕЦЕПТУРИ НА ОСНОВІ ДИПЕРОКСІАДИПІНОВОЇ (ДИПЕРОКСІАЗЕЛАЇНОВОЇ) КИСЛОТИ ДЛЯ ДЕЗІНФЕКЦІЇ І ДЕГАЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ ХІМІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН39

<i>ШОВКОВАЯ О. В., КЛИМЕНКО Л. Ю., ШОВКОВАЯ З. В.</i> ЕКСТРАКЦІЯ СЕКНИДАЗОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ.....	41
<i>ШУЛЬГА В. П., ПОГРЕБНЯК О. С.</i> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТІВ 2-БРОМО-N,N-ДІЕТИЛАНІЛНОМ.....	42
<i>ЯЦКОВ М.В., КОРЧИК Н.М., КИРИЛЮК С.В.</i> СТІЧНІ ВОДИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ЯК КОНЦЕНТРОВАНІ ВОДНІ СИСТЕМИ.....	43
<i>ЯЦКОВ М.В., МИСІНА О.І.</i> УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ МАГНІТНО-ЕЛЕКТРИЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СЕРЕДОВИЩ ВІД ФЕРУМВМІСНИХ ДОМІШОК	45
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	48
<i>АБРАМОВ М.В, ГОРБИК П.П., ДУБРОВІН І.В</i> СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ.....	49
<i>БІЛОБРОВ О.М., ДЕНИСЮК Р.О., ТОМАШИК В.М., ЧАЙКА М.В.</i> ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ В $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ}$	49
<i>ВАХІТОВА Л.М., ТАРАН Н.А., ДРІЖД В.Л., ПРУДЧЕНКО А.П., БЕССАРАБОВ В.І.</i> НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ І МОНТМОРИЛОНІТУ	50
<i>ГАРКАВИЙ Д.Ю., АВРАМЕНКО В.Л.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕРМЕТИЗУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ БУТИЛКАУЧУКУ	52
<i>ГВОЗДІЄВСЬКИЙ Є.Є., ДЕНИСЮК Р.О., ТОМАШИК В.М. , ТОМАШИК З.Ф.</i> ОСОБЛИВОСТІ ХІМІКО-ДИНАМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ CdTe ЙОДОВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ $\text{HNO}_3 - \text{HI} - \text{ОРГАНІЧНИЙ КОМПОНЕНТ}$	53
<i>ГЕТЬМАН Е.И., ЧЕБЫШЕВ К.А., ПАСЕЧНИК Л.В., БОРИСОВА Е.В., СЕЛИКОВА Н.И., АРДАНОВА Л.И., РАДИО С.В.</i> ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ, ДЕФЕКТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	55
<i>ІВЧЕНКО В.Д, ПОНОМАРЬОВА Л.М.</i> ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ СКАНУЮЧОЇ ЕЛЕКТРОНОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ СОРБЕНТІВ.....	56
<i>КАМІНСЬКИЙ О.М., КУСЯК Н.В., ПЕТРАНОВСЬКА А.Л., ТУРАНСЬКА С.П., ГОРБИК П.П.</i> ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА АДСОРБЦІЮ КОМПЛЕКСІВ ЦИС – ДИХЛОРДІАМІНПЛАТИНИ(II) ПОВЕРХНЕЮ НАНОКОМПОЗИТУ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Г} - \text{АПС}$	59
<i>КАРАКУРКЧИ А.В., САХНЕНКО Н.Д., ВЕДЬ М.В., ГОРОХИВСКИЙ А.С.</i> ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА АК12МГ2Н	61
<i>КАРАНДАШОВ О.Г., АВРАМЕНКО В.Л., ПІДГОРНА Л.П.</i> ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕПОКСИДНИХ СКЛОПЛАСТИКОВИХ ТРУБАХ	64
<i>КИРИЧУК М. Ю., КУСЯК А. П., КУСЯК Н.В., ГОРБИК П.П.</i> СЕЛЕКТИВНЕ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОНІВ Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕЮ КОМПОЗИТУ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$..	64

КУЦЬ В.С. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЛІТІЮВАННЯ/ДЕЛІТІЮВАННЯ НАНОКЛАСТЕРІВ Si12C12	66
ЛЕОНОВА Н.Г., ВІКУЛОВА І.Ю., ЖИЛЬЦОВА С.В. ЗАХИСНІ ЕПОКСИДНО-НЕОРГАНІЧНІ НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ, ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.....	69
ПОЦІЛУЙКО. Р.Л, ЦИБУЛЕНКО. Ю.М., БОЛЕДЗЬЮК В.Б. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ НА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ INSE	70
ТКАЧУК І.Г., БАХТІНОВ А.П., ВОДОП'ЯНОВ В.М., НЕТЯГА В.В. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ІОНТРОННИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОРОШКІВ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ GASE I ІОННИХ СОЛЕЙ MENO_3 ($\text{ME} = \text{K, RB}$)	72
ФАРАФОНОВ В.С., ЛЕБЕДЬ А.В. ГИДРАТИРОВАННОСТЬ СЛОЯ ШТЕРНА МИЦЕЛЛИ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ПО ДАННЫМ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	73
ЧОПИК Н.В., ЗЕМКЕ В.М., БРАТИЧАК М.М. ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНІСТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ З'ЄДНАННЯ ЕЛАСТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	74
ШИПИЛО А.С., ДЕНИСЮК Р.О., ТОМАШИК В.М. ВЗАЄМОДІЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{ZN}_x\text{CD}_{1-x}\text{TE}$ З ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ NANO_2 – HI – ЛАКТАТНА КИСЛОТА.....	76
НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ	78
ТКАЧ В.В., IVANUSHKO Y.G., LUKANOVA S.M., DE OLIVEIRA S., DA SILVA , OJANI G., YAGODYNETS P.S. THE USE OF COO(OH) -ASSISTED GALLIC ACID ESTERS ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR ANALYTICAL PURPOSES. THEORETICAL EVALUATION'	79
ТКАЧ В.В., IVANUSHKO Y.G., ROMANIV L.V., LUKANOVA S.M., DE OLIVEIRA S. , ALVES A.P.M., YAGODYNETS P.I. THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE ELECTROCHEMICAL FUNCTION OF CONDUCTING POLYMER-BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS, BASED ON ISOMERIZING OR EXCITING CONDUCTING POLYMERS.....	79
ТКАЧ В.В., LUKANOVA S.M., ROMANIV L.V., IVANUSHKO Y.G., DE OLIVEIRA S., OJANI R., YAGODYNETS P.I. THE USE OF COO(OH) -ASSISTED DOPAMINE ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR ANALYTICAL PURPOSES. THEORETICAL EVALUATION	80
ТКАЧ В.В., IVANUSHKO Y.G., AKSIMENTYEVA O.I., DE OLIVEIRA S.G., DA SILVA G.R., OJANI R., YAGODYNETS P.I. THE THEORETICAL INVESTIGATION OF ISOPROTURON ELECTROCHEMICAL OXIDATION, FOLLOWED BY ITS PRODUCT'S ELECTROPOLYMERIZATION	81
ТКАЧ В.В., DE OLIVEIRA S., ANAISSI F.G., OJANI R., ROMANIV L.V., LUKANOVA S.M., YAGODYNETS P.I. THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE POSSIBILITY OF COO(OH) – ASSISTED HYDRAZINE ELECTROCHEMICAL DETECTION.....	82
BONDARCHUK S.V. BALLISTIC PROPERTIES OF NITROGEN-RICH 1,3-DIARYLTRIAZENES AS HIGH ENERGY DENSITY MATERIALS	83

БЛАШКО Н. М., МАРЧУК О. В., ОЛЕКСЕЮК І. Д. СИСТЕМИ $\text{La}(\text{PR})_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SNS}_2$ ЗА 770 К	86
ГРЕБЕНЮК А.Г. ДИСПЕРСІЙНА ВЗАЄМОДІЯ І СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ КРИСТАЛІВ МОНОЙОДИДУ ЗОЛОТА	88
ГРИНДА Ю.М., ХАВУНКО О.Ю. ОПЕЙДА Й.О. ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ В ПРИСУТНОСТІ СИСТЕМ N-ГІДРОКСИФТАЛАМІД — ІНІЦІАТОР	92
ДОЛЖЕНКО Ю.И. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ НИЗКОПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В СЛОИСТЫЙ КРИСТАЛЛ	93
ЗІНЧУК О.В., БУКЕТ О.І. ЗНИЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ШУМУ ТИТАНОВОГО КАТОДА АМПЕРОМЕТРИЧНОЇ КОМІРКИ.....	96
КРАВЧЕНКО А.А., ФІЛОНЕНКО О.В., ДЕМ'ЯНЕНКО Є.М ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ НА МЕЖІ ПОДІЛУ КРЕМНЕЗЕМ – ВОДА.....	98
ЛЕВКОВЕЦЬ С.І., ЛЕВКОВЕЦЬ В.І., ПІСКАЧ Л.В., ОЛЕКСЕЮК І.Д ПОЛІТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕТИН $\text{TlPB}_2\text{BrI}_4\text{--TlPB}_2\text{I}_3$	99
МИХАЙЛОВА Ю.М., ЧАЙКА М.В.ВИНИКНЕННЯ ТА ЕВОЛЮЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ....	102
ПАВЛЕНКО О.Ю., ЛАВРИНЕНКО О.М., ЦУКІН Ю.С. ФЕРУМОВМІСНІ ШАРУВАТІ ПОДВІЙНІ ГІДРОКСИДИ ЯК ПРОДУКТИ КОРОЗІЙ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ	103
ПОДЗЮБАНЧУК І.О., КУСЯК А.П., ГОРБИК П.П., ОПАНАЩУК Н.М. АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ І $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$: ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З ІОНАМИ Hg^{2+} ТА ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД РН СЕРЕДОВИЩА.....	104
ПОЛОНСЬКА Я.А., ЯНОВСЬКА Е.С., САВЧЕНКО І.О., КОБИЛЮХ А., КИЧКИРУК О.Ю., КРАВЕЦЬ Т.М. СОРЕБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ СИЛКАГЕЛЮ, <i>IN SITU</i> МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІ-4-МЕТАКРОІЛОКСИ-(4'-КАРБОКСИ)АЗОБЕНЗЕНОМ	105
СМІРНОВА О.В. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДОПОВАНОГО АЗОТОМ ДІОКСИДУ ТИТАНУ	106
ТИТОВ Ю. О., БЛЯВИНА Н. М., МАРКІВ В. Я., СЛОБОДЯНИК М. С., ЧУМАК В. В. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ П'ЯТИШАРОВОЇ СТРУКТУРИ ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ ФАЗ ТИПУ $\text{CaLN}_{4-x}\text{LN}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	108
ТКАЧ В.В., КУКОВСЬКА І.Л., ІВАНУШКО Я.Г., РОМАНІВ Л.В., ЛУКАНЬОВА С.М., ДЕ ОЛІВЕЙРА С.С., ПАРАМО-ГАРСІЯ У., ОЖАНІ Р., ЯГОДИНЕЦЬ П.І. МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ НА КУБІЧНИХ НАНОЧАСТИНКАХ $\text{CoSn}(\text{OH})_6$	110
ТКАЧ В.В., КУКОВСЬКА І.Л., ІВАНУШКО Я.Г., РОМАНІВ Л.В., ЛУКАНЬОВА С.М., ДЕ ОЛІВЕЙРА С.С., ДА СІЛВА Ж.Р., ОЖАНІ Р., ЯГОДИНЕЦЬ П.І. МАТЕМАТИЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЕСТИЦИДУ ПАРАКВАТ НА КОБАЛЬТ (III) ОКСИГІДРОКСИДІ.....	112

РАДІО С.В., МАРІЙЧАК О.Ю., ЄРОШИНА К.В., РОЗАНЦЕВ Г.М. СИНТЕЗ СОЛЕЙ ІЗ АНІОНОМ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ Б ТА ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУК З АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА-УІКЛІ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ $X^{3+}-WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ ($X = Y, GD, ER$).....	113
СМІТЮХ О. В., МАРЧУК О. В., ОЛЕКСЕЮК І. Д. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $SIS(Se)_2 - Y(ER)_2S(Se)_3 - LA(PR)_2S(Se)_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К.....	114
СОЛДАТКІНА Л.М., ТЮТЮННИК Т.В., ШАЛАМОН І. ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ЯГІД ЯЛПІЦЮ	118
УСПЕНСКИЙ Б.В., ПОСОХОВ Е.А., РУДАКОВ Н.А., КРЫШНЯ М. Н., ЦЫГАНКОВ А.В. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СТАДИЯ ОЧИСТКИ СЫРЬЯ, КАК СПОСОБ ДОСТИЖЕНИЯ БОЛЕЕ ПОЛНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	120
ЦІКО У. В., ЯЦИШИН М.М. СТРУКТУРА МЕХАНОХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТУ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН.....	123
ЧАЙКА М.В., ТОМАШИК З.Ф., ТОМАШИК В.М., ПАНАСЮК Д.Ю. ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $CDTe$ ТА $ZN_xCD_{1-x}Te$ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – РОЗЧИННИК	125
ШЕВЧЕНКО О.П., АКСІМЕНТЬЄВА О.І., ЛУТ О.А. ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АЦЕТОНІТРИЛУ НА НІКЕЛЕВИХ ГОСТРІЙНИХ СТРУКТУРАХ.....	128
ЯЦКОВ М.В., БАСІСТА О.М. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ PH РОЗЧИНІВ МЕА ПРИ НАГРІВАННІ	131
ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ	133
TSYGANKOVA V., ANDRUSEVICH Y., SHTOMPEL O., BROVARETS V. APPLICATION OF DERIVATIVES OF [1,3]OXAZOLO[5,4-D]PYRIMIDINE AND N-SULFONYL SUBSTITUTED OF 1,3-OXAZOLE AS NEW EFFECTIVE REGULATORS OF GROWTH OF <i>FLAX (LINUM USITATISSIMUM L.)</i>	134
АБРАМОВ М.В., КУСЯК А.П., КАМІНСЬКИЙ О.М., ТУРАНСЬКА С.П., ПЕТРАНОВСЬКА А.Л., КУСЯК Н.В., ГОРБИК П.П. КОНТРОЛЬ РОЗМІРНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА БІОАКТИВНОСТІ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЦИСПЛАТИНУ І ДОКСОРУБЦИНУ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ОНКОЛОГІЇ	137
ВАСИЛИНЧУК О. Я., ПАЛАМАР А. О., ЧОРНОУС В. О., ГРОЗАВ А. М. ОСНОВНІ СТРАТЕГІЇ ПОШУКУ ТА СТВОРЕННЯ НОВИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ.....	137
ВЕКЛІЧ Т.О., ШКРАБАК О.А., НІКОНІШИНА Ю.В. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ КАЛІКС[4]АРЕНИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СЕЛЕКТИВНІ ІНГІБІТОРИ АТР-ГІДРОЛАЗНИХ СИСТЕМ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ ГЛАДЕНЬКИХ М'ЯЗІВ.....	139
ЗАМКОВА А.В., КАРАСЬОВА Т.Л., ПАВЛОВСЬКИЙ В.І АНКСІОЛІТИЧНІ ТА АНТИДЕПРЕСИВНІ ЕФЕКТИ СЕЛЕКТИВНИХ ЛІГАНДІВ $TSPO$ РЕЦЕПТОРІВ ПОХІДНИХ 1-МЕТОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ-3-АРИЛАМІНО-7-БРОМ-5-ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3Н-1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ.....	142

КОРНИЛОВ А.Ю., КРЫСЬКО А.А., КРЫСЬКО О.Л., КАБАНОВА Т.А., КАБАНОВ В.М. АНДРОНАТИ С.А. СИНТЕЗ И АНТИАГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ-ХИНАЗОЛИНОВ	144
ЛЕЩЕНКО Ю.С. ВПЛИВ СТЕРЕОІЗОМЕРІЇ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ	147
ЛИСТВАН К.В., АНДРІЙЧУК О.В., ЛИСТВАН В.В. МАТВІЄНКО О.В. НОВІ ПОХІДНІ 1,3-ІНДАНДІОНУ ТА ЇХ АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ.....	150
НІКІШИНА Л. Є., КУСТОВА С. П., БОЙКО М. О., КРАВЧЕНКО С. В., МАТВЄЄВА Т. В., ЧЕРНЯЄВА О. І., СВИДЛО І. М. ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНОЇ ДІЮЧОЇ РЕЧОВИНИ В ЛІКАРСЬКІЙ ФОРМІ КАТІАЗИНУ	150
ПАВЛОВСКИЙ В.И., КАБАНОВА Т.А., ХАЛИМОВА Е.И., БАЧИНСКИЙ С.Ю., АНДРОНАТИ С.А. СВЯЗЬ СТРУКТУРА-АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЯДУ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АРИЛИДЕН-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ	152
ПАРХОМЧУК С.М., КОЛІСНИК Т., СВЯТЕНКО Л.К. РОЗРОБКА ІНГІБІТОРІВ АКВАПОРИНУ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ	153
СЕМИРОЗ А.В., ОСАДЧУК Т.В., ШИБИРИН О.В., КІБІРСЬ В.К. СИНТЕЗ НОВИХ БІСАМІДИНОГІДРАЗОНІВ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ АНТИФУРИНОВОЇ АКТИВНОСТІ	154
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ	157
NENKAM F.W. SYNTHESIS OF 4-ALKYL-1H-PYRAZOLE AND DERIVATIVES.....	158
SHAPOVALOV S. A. SUPRAMOLECULAR ASSOCIATES OF CYANINE DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS: EFFECT OF THE ADDITION OF POLAR SOLVENTS.....	158
АНДРЕЄВ П.Ю., ПОТАПЕНКО Е.В., ІСАЄНКО І.П. РЕАКЦІЯ ІНДОЛУ З ОЗОНОМ В РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ.....	160
БУРЯК Д.В., ВІВДЕНКО Г.К., ЛЕВАНДОВСЬКИЙ І.А. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ 3-МЕТИЛЕНБІЦИКЛО[3.3.1]-НОНАНОНУ-7.....	162
ГАЙДАЙ О.В., КОВАЛЬЧУК І.С., НІКІТИНА Є.А., НОСОВСЬКА О.Ю., ЛЕВАНДОВСЬКИЙ І.А. ОДЕРЖАННЯ ОКСИРАНІВ НА ОСНОВІ CS-ТРИСГОМОКУБАНОУ	163
ГАЛСТЯН Г.А., ГАЛСТЯН А.Г., БОНДАР О.Ю. ПРОДУКТИ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З ТОЛУЕНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ	164
ДЖУРКА Г.Ф. ОДЕРЖАННЯ ДЕЯКИХ ТЕТРАГАЛОГЕНОПОХІДНИХ АНТАНТРОНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ЯК КУБОВИХ БАРВНИКІВ	165
ДОВБІЙ Я.М., ЧЕРНІЙ В.Я., ТРЕТЯКОВА І.М., КОРОБКО С.В., КОВАЛЬСЬКА В.Б., ЛОСИЦЬКИЙ М.Ю., ЧЕРНІЙ С.В., ГОРСЬКИЙ А.В. СИНТЕЗ, БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ АМІНО-β-КЕТОЄНОЛІВ	168
КЛИМКО Ю.Є. ІСАЄВ С.Д., ПИСАНЕНКО Д.А. СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІЦИКЛО[5.2.1]ДЕКА-2,6-ДІОНУ	170

КЛИМКО Ю.Є., ПИСАНЕНКО Д.А., ІСАЄВ С.Д. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ЦИКЛІЗАЦІЯ БІЦИКЛО[5.2.1]ДЕКА-2,6-ДІОНУ	170
ЛИСТВАН В. М., ТКАЧУК Н.П., ЛИСТВАН В.В., КОНДРАТЕНКО О.У СУЛЬФОНАМІДИ В РОЛІ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ЗАСОБІВ ФОСФОРВМІСНІ СУЛЬФОНАМІДИ.....	171
ЛИСТВАН В. В., ФІЛЬЧУК Т.О., ЛИСТВАН В.М. ТРИФЕНІЛФОСФОНІЄВІ СОЛІ З АМІДНИМИ ГРУПАМИ І ПРОДУКТИ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З АЛЬДЕГІДАМИ.....	172
НАУМЧУК В. М. ЛУКАШОВ С. С. СИНТЕЗ 1-АЛКІЛ-, 1-АРИЛ-БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ОНІВ, 1-АЛКІЛ-1-АРИЛ-5-АМІНО-БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ОНІВ ТА 1-АЛКІЛ, 1-АРИЛ-ІМІДАЗО-[4,5]-ПІРИДИН-2-ОНІВ	173
НЕЧИТАЙЛО Я. А., ВИННИК К. В., СМАЛИУС В. В. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 1-(П-ЕТИЛКАРБОКСИФЕНІЛСУЛЬФОНІЛ)БУТА-1,3-ДІЄНУ	177
ОСІПОВА А.О., ЄСИПЕНКО О.А., КАЛЬЧЕНКО В.І. СИНТЕЗ УСІХ СТЕРЕОІЗОМЕРІВ КАРБОНІЛМЕТИЛОКСИ-ОКТИЛОКСИ-ПРОПІЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕНУ.....	178
СВЄЧНИКОВА О.М., ВИННИК О.Ф., КОЛІСНИК Ю.С. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ ЗАМІЩЕНИХ 9-МЕТИЛАМІНОАКРИДИНУ	179
СВІЩОВА Я.О., ШАПОВАЛОВ С.А. ОСОБЛИВОСТІ РІЗНОРІДНОЇ АСОЦІАЦІЇ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА У ПРИСУТНОСТІ ПРИРОДНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	181
ЦАПКО Є.О., СИТНИК К.М. СИНТЕЗ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПОХІДНИХ 1,2,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ З ФРАГМЕНТОМ 2-АМІНО-1,3,4-ТІАДІАЗОЛУ	184
ШАПОВАЛОВ С.А., САМОЙЛОВ Є.О. АСОЦІАЦІЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ ЧАСТИНОК З БАРВНИКАМИ У РОЗЧИНАХ: ВПЛИВ ІОННИХ ТА НЕІОННИХ ПАР	185
ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК	188
LASKOVENKO N.N., PROTASOV A.A., LEBEDEV E.V. CROSSLINKED POLYURETHANES NANOSTRUCTURED	189
АХРАНОВИЧ О.Р., МАРКОВСЬКА Л.А., САВЕЛЬЄВА О.О., САВЕЛЬЄВ Ю.В. ПІНОПОЛІУРЕТАНИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ПРИРОДОВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ	191
ГОЛОДАЄВА О.А. ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОКИСНОЇ МОДИФІКАЦІЇ КРОХМАЛЮ .	194
КОЗАК Н.В., КОСЯНЧУК Л.Ф., БЕЗРОДНИЙ В.І., АНТОНЕНКО О.І. ВПЛИВ БУДОВИ ДІЗОЦІАНАТУ НА МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ІЗОЛЬОВАНИХ МОЛЕКУЛ ТА ЇХ ДИМЕРНИХ АСОЦІАТІВ	196
ФАЙНЛЕЙБ О.М., ГУСАКОВА К.Г., МЕЛЬНИЧУК О.Г. КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БІССФТАЛОНІТРИЛУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ДЛЯ СИНТЕЗУ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ	198
МЫШАК В.Д. , СЕМИНОГ В.В. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЖИДКИХ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ ПЕРКИСЛОТАМИ <i>IN SITU</i>	198

<i>РАДЧЕНКО О.А., СИНЕЛЬНИКОВ С.І., РЯБОВ С.В. ФОТОКАТАЛИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТОКЕРОВАНИХ В-ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ</i>	<i>203</i>
<i>РАССОХА А.Н., ЧЕРКАШИНА А.Н., ДЕГТЯРЬ В.В., ТЮПОПА А.И .ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ</i>	<i>204</i>
<i>РОБОТА Л.П., ТРАВИНСКАЯ Т.В., БРЫКОВА А.Н., ЛИТВЯКОВ В.И., САВЕЛЬЕВ Ю.В ИОНОМЕРНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ</i>	<i>206</i>
<i>СОБКО О.О., СТРЮЦЬКИЙ О.В., ГУМЕННА М.А .СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ АПРОТОННОЇ АНІОНАКТИВНОЇ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНОЇ ОЛІГОМЕРНОЇ ЙОННОЇ РІДИНИ.....</i>	<i>209</i>
<i>ТРАВИНСЬКА Т.В., БРИКОВА О.М., ЛИТВЯКОВ В.І., ЧУМІКОВА Г.М., САВЕЛЬЕВ Ю.В. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КСАНТАНВМІСНИХ ІОНОМЕРНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ.....</i>	<i>210</i>
<i>ФЕДЕНКО О.О., СВЕРДЛІКОВСЬКА О.С., БУРМІСТР М.В. ПЕРСПЕКТИВНІ ПОЛІОНЕНИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДОВАНИХ ПОХІДНИХ 1,2-ЕПОКСИ-4,7-ДІОКСОНОНЕН-8 ТА ТЕТРАГІДРО-1,4-ОКСАЗИНУ</i>	<i>213</i>
АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ	215
<i>АВДЄЄВА О. Ю. ДОМАШНІЙ ХІМІЧНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧНИХ УМІНЬ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ</i>	<i>216</i>
<i>АМРАХОВА І. В. ОБГРУНТУВАННЯ ЦІЛЕЙ, ЗМІСТУ, МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ НАВЧАЛЬНО-ВИХОНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ В УМОВАХ РЕФОРМУВАННЯ ЗМІСТУ І СТРУКТУРИ НАВЧАННЯ.</i>	<i>217</i>
<i>АНІЧКІНА О. В. ПРОФІЛІЗАЦІЯ СЕРЕДНЬОЇ ОСВІТИ ЯК ЧИННИК УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ ПІДГОТОВКИ ХІМІКІВ У ВНЗ</i>	<i>219</i>
<i>ВИННИК О.Ф., СВЄЧНИКОВА О.М., БОЙКО Є.А., ГРИЦЕНКО Ю.В., ГРАНОВСЬКА Т.Я. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМНОГО ЗАСОБУ „COLORKIT”.....</i>	<i>221</i>
<i>ГОРБУНОВА Н.О., ОСІНСЬКА А.Ю. ДОЦІЛЬНІСТЬ ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ «АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В АГРОНОМІЇ» СТУДЕНТАМИ АГРОНОМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ.....</i>	<i>224</i>
<i>ГОРОЩЕНКО А.М. ХІМІЧНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ ЯК ФОРМА ОРГАНІЗАЦІЇ НАВЧАЛЬНИХ ЗАНЯТЬ В СЕРЕДНІЙ ШКОЛІ.....</i>	<i>225</i>
<i>ГРАБОВИЙ А. К. МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ШКІЛЬНОГО НАВЧАЛЬНОГО ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ</i>	<i>227</i>
<i>ЄВДОЧЕНКО О.С. ПІДГОТОВКА ХІМІКІВ ДО ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ ЗАСОБАМИ ІНДИВІДУАЛІЗАЦІЇ НАВЧАННЯ.....</i>	<i>229</i>
<i>ІСНЮК Т.В. РОЛЬ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН У ФОРМУВАННІ КЛІНІЧНОГО МИСЛЕННЯ МАЙБУТНЬОГО МЕДПРАЦІВНИКА</i>	<i>230</i>
<i>КИЗИМ О. Г. СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИКЛАДАННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ЗАОЧНОЇ ТА ДИСТАНЦІЙНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ.....</i>	<i>233</i>

<i>КУЛЕНКО О.А., СТРИЖАК С.В., ГАРКОВИЧ О.Л. ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ПРОЕКТІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ.....</i>	<i>234</i>
<i>НІКОЛАЄВА І.М. ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ МОДЕЛЮВАННЯ УЯВНИХ ПРОФЕСІЙНИХ СИТУАЦІЙ У ФОРМУВАННІ ХІМІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПРОФЕСІЙНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ БАКАЛАВРІВ ЛАБОРАТОРНОЇ ДІАГНОСТИКИ</i>	<i>236</i>
<i>НІНОВА Т. С., ВОЙДЕНКО А. І. ДІЯЛЬНІСНИЙ ПІДХІД У ФОРМУВАННІ ЕКОЛОГІЧНИХ КОМПЕТЕНЦІЙ МАЙБУТНІХ УЧИТЕЛІВ ХІМІЇ.....</i>	<i>238</i>
<i>ПЕТУХОВА І. Ю. ДОСВІД ВПРОВАДЖЕННЯ СЕМІНАРІВ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ У ВІДПОВІДНОСТІ ДО ВИМОГ СТАНДАРТІВ ISO 9000</i>	<i>241</i>
<i>ПИЛИПОВИЧ О.М., КРАВЧУК Р.О. ВИКОРИСТАННЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ НАВЧАННЯ НА УРОКАХ ХІМІЇ</i>	<i>242</i>
<i>ПИСАРЕНКО С.В. ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ РЕБУСІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ.....</i>	<i>244</i>
<i>ПРИБОРА Н.А. ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В КУРСАХ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН.....</i>	<i>246</i>
<i>САХНЕНКО М.Д., ВЕДЬ М.В., ЯРОШОК Т.П., ПОСПЄЛОВ О.П. ХІМІЧНА ОСВІТА У ВИШАХ УКРАЇНИ: СТАН І ПРОБЛЕМИ.....</i>	<i>248</i>
<i>ШВЕЦЬ О.Г. КОМПЕТЕНТНІСНИЙ ПІДХІД ДО ВИКЛАДАННЯ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН В АГРАРНОМУ ВУЗІ</i>	<i>249</i>
<i>ШИЯН Н.І., КРИВОРУЧКО А.В. МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ ДО ОЦІНЮВАННЯ НАВЧАЛЬНИХ ДОСЯГНЕНЬ УЧНІВ.....</i>	<i>251</i>

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ТА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА**

LIQUID CHROMATOGRAPHY USING AZODERIVATION REACTION TO DETERMINE THE 3-BROMOMETHYLPHENOLES BY MEHODS HIGH PERFORMANCE

Maga I.M.

Transcarpathian regional state laboratory of veterinary medicin,

ivan-maga@mail.ru

The 3-tribromomethylphenoles (TBF) is the product of biodegradation of many pesticide active ingredients: buzudin, tachigaren, harnes etc, which have or have had wide application in agriculture for the cultivation of various crops. TBF is a yellow powder with melting point 73.6 °C, boiling point 283 °C, density 1.422 g/mL, refractive index 1.411(at 25 °C). In addition to pesticides, TBF is an intermediate commonly used in the synthesis of dyes, pigments, pharmaceuticals, and other important products. BA has toxic and carcinogenic properties. To convert BA into the hydrophobic form and improve its metrological characterization, the derivatization reaction with 4-nitrophenyldiazonium cation was used which results in the formation of TBF azo compound. The formation of azoderivate largely depends on the pH of the medium. To study this effect, the derivatization reaction was performed in a wide range of hydrogen ion concentration: of 3.7 to 13.4 pH. Important for the formation of TBF azo compound is the reagent concentration. To study this impact, a series of experiments was performed, with the concentration of diazonium cation varied from 1 to 30-fold amount relative to the TBF amount. The IR spectra were recorded by Abatop (Nicolatt, USA) spectrometer with KBr pellets. Liquid chromatography was carried out using Perkin-Elmer (USA) chromatograph with a spectrophotometer detector. A stainless steel column (250×4.6 mm) was filled with Silasorb The chromatography was performed in isocratic elution mode: mobile phase content acetonitrile : water = 2 : 1; flow rate 1.2 cm³/min; λ = 389 nm; sample input 20 μ L. The chromatography results were processed using the "Multichrom" and "Millenium" software. For extraction and retrieval of azoderivate, several organic solvents (hexane, toluene, o-xylene, dichloromethane, chloroform, dichloroethane, ethyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate) were studied. The best extragents were dichloromethane and chloroform. For practical purposes, chloroform was used. The extract was examined chromatographically. The retention time was 7.6 minutes; single symmetrical peak was observed indicating that no imposition of impurities occur, which otherwise would prevent the determination. The triazene was preparatively isolated. The solid residue - triazines TBP - was analyzed for the content of carbon, bromine, hydrogen and nitrogen. Elemental analysis confirmed the triazene composition. The structure of synthesized triazene was also confirmed by IR- spectroscopy; in particular by absorption at 1571, 1594 cm⁻¹ due to stretching vibrations of hydrogen atom bonded to a nitrogen atom in the triazene >N-H group. The dissociation constant of the imino-group proton is calculated from pH-dependent changes in the absorption of triazene solutions at maximum absorption of anionic form. The linear dependence of the chromatographic peak area on BA concentration was observed in the range 30-4200 mg/dm³. Based on these data, the methods to determine TBP in soils and wastewater using high performance liquid chromatography were developed and tested on model samples and real objects. The metrological processing of the results was made. This simple, sensitive and accurate method provides an alternative way to rapidly analyze and monitor TBP in soils and wastewater samples. The method, if suitably modified, can be used to determine the TBP and other objects at some refinement analysis techniques.

ДО ПРОБЛЕМИ АБІОТИЧНИХ ІНДИКАТОРІВ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ГІДРОЕКОСИСТЕМ

Альохіна Т.М.

ДНУ «Відділення морської геології та осадового рудоутворення»

НАН України, Alohkina@gmail.com

Донні осадки річок останнім часом все більше перетворюються на депозитарій відходів техногенної діяльності людини. Це обумовлюється, з одного боку, зростаючим потоком промислово-побутових скидів, а з іншого – зниженням темпів біодеструкції та здатності річок до самоочищення, в якому не останню роль відіграє значна їх зарегульованість. Процеси русло- та дельтоутворення, седиментогенезу, транспортування наносів, замулення водотоків та водойм значною мірою залежать від розміру часток: зважених, що переносяться водним потоком у вигляді завису, та тих, що осіли і переміщуються дном. Дослідження гранулометричного складу донних осадків дозволяє краще розуміти фізико-хімічні процеси, що в них відбуваються, а хімічний склад віддзеркалює геохімічні особливості водозбірної території та інтенсивність антропогенного забруднення [1, 2].

Пошук недорогих, проте інформативних показників екологічного стану водойм та водотоків, аналіз численних літературних джерел та багаторічних власних досліджень дозволив сформулювати підхід до оцінки екологічного стану водойм, що базується на дослідженнях донних осадків як більш консервативної, у порівнянні із водою, системою. Визначення вмісту та співвідношення оксидів феруму (FeO та Fe_2O_3) у донних осадках певною мірою характеризує окисно-відновні процеси, що відбуваються у водоймі та дає можливість використовувати ці показники як абіотичні індикатори екологічного стану водойм.

Метою нашого дослідження було визначення вмісту та співвідношення FeO та Fe_2O_3 , та залежність їхнього розподілу від гранулометричного складу донних осадків річок України. Було проведено масштабні дослідження донних відкладів пониззя Дніпра та Південного Бугу, а також їхніх нижніх приток – Інгульця та Інгулу відповідно. Робота виконана на основі стандартних методик, а саме: визначення гранулометричного складу донних осадків та хімічного аналізу оксидів заліза. Загалом було проаналізовано 246 проб донних осадків.

Суттєве уповільнення течій великих річок України (Дніпра та Південного Бугу), що є наслідком глобальної зарегульованості, чітко позначається на такому показнику як гранулометричний склад донних осадків. Дослідивши та проаналізувавши останній, нами було зроблено перерахунок відносного вмісту розміру часток до 4-х основних гранулометричних фракцій: псефітової, псамітової, алевритової та пелітової. Отримані дані свідчать про значну варіативність гранулометричного складу седименту і, водночас, дають змогу визначити тенденцію до наростання пелітової (мулової) фракції в осадках та розташувати за цим показником річки у наступний ряд: Дніпро < Інгулець < Інгул < Південний Буг. Слід зауважити, що незважаючи на тенденцію до замулення, в цілому, зберігається природний фаціальний характер розподілу осаду, виключенням є ділянки рік в межах великих промислових міст (наприклад, Інгулець в межах Кривого Рогу).

Важливим чинником, що впливає на процеси формування як хімогенного так і біогенного комплексу донних осадків, є насиченість водного об'єкту киснем. Донні осадки природних водотоків відносяться до збалансованих систем аеробно-анаеробного типу. Проте, останнім часом спостерігається зміщення аеробно-анаеробного балансу у бік анаеробного, що, в свою чергу, призводить до формування іншого, хемогенного, комплексу та часткової чи повної деструкції звичних екотопів [3]. Одним із індикаторів порушення аеробно-анаеробного балансу у відновний бік може бути зміщення співвідношення у донних осадках феруму оксидів, а саме: переважання FeO над Fe_2O_3 [4]. Останнім часом даному питанню приділяється все більше уваги. Так, рядом вчених [5,6] проаналізовано динаміку накопичення та характер розподілу оксидів феруму та мангану в донних осадках річок в

результаті розвитку анаеробних умов в залежності від обсягів надходження органіки, швидкість біодеградації якої не встигає за темпами її надходження.

Нами було проаналізовано вміст та співвідношення феруму оксидів у верхньому шарі донних осадків досліджуваних річок (табл. 1).

Таблиця 1.

Вміст і співвідношення FeO та Fe₂O₃ у донних осадках

Досліджувані показники		Досліджувані річки, (n - кількість проб)			
		Дніпро, n=56	Інгuleць, n=72	Південний Буг, n=50	Інгул, n=68
FeO, %	$\frac{\text{min-max}}{M}$	$\frac{0,1 - 1,9}{0,62}$	$\frac{0,1 - 6,12}{1,24}$	$\frac{0,1 - 1,1}{0,71}$	$\frac{0,5 - 1,9}{1,2}$
Fe ₂ O ₃ , %	$\frac{\text{min-max}}{M}$	$\frac{0,1 - 1,1}{0,4}$	$\frac{0,3 - 11,31}{2,58}$	$\frac{0,3 - 2,3}{0,64}$	$\frac{0,57 - 3,67}{2,12}$
Fe ₂ O ₃ / FeO		0,64	2,08	0,90	1,77

Порівнюючи середні значення вмісту оксидів феруму у донних осадках, можна відзначити, що найбільше цих сполук у Інгульці, а найменше – у Дніпрі. Відносно високий, у порівнянні з іншими річками, вміст оксидів феруму в річці Інгулець обумовлюється металогенічною спеціалізацією водозбірної території, що до того ж підсилюється значним надходженням алотигенного матеріалу промислового походження з відвалів розкривних порід, хвостосховищ та шламoxовищ підприємств Кривбасу [7]. Проте, визначення співвідношення Fe₂O₃ / FeO у річках демонструє коливання окисно-відновних умов. У придонному шарі Інгулу та Інгульця умови можна визначити як перехідні із непостійним аеробно-анаеробним балансом, тоді як у нижній течії Дніпра та Південного Бугу у придонному шарі формуються відновні умови.

Визначення парагенетичних зв'язків між гранулометричними фракціями донних осадків та оксидами заліза було проведено на підставі кореляційного аналізу, результати якого демонструють як різноспрямовані, так і схожі тенденції. Для 3-х із 4-х досліджених річок визначено високий позитивний коефіцієнт кореляції між FeO та пелітовою фракцією. Найбільш природною виглядає кореляційна залежність для Дніпра та Інгула. Натомість досліджені показники для Інгульця майже не корелюють між собою. Вірогідним є припущення техногенної трансформації водотоку та порушення природного седиментогенезу, обумовлене техногенно-антропогенним впливом.

Таблиця 2.

Парні коефіцієнти кореляцій (r*) між розміром часток осадків та вмістом феруму оксидів

Оксиди заліза	Гранулометричні фракції			
	Псефіти, (> 2 мм)	Псаміти, (2-0,1 мм)	Алеврити, (0,1-0,05 мм)	Пеліти, (<0,05 мм)
р. Дніпро				
FeO	-0,214	-0,481	-0,118	0,931
Fe ₂ O ₃	-0,182	-0,497	-0,119	0,916
р. Інгулець				
FeO	0,254	-0,160	0,099	0,081
Fe ₂ O ₃	0,273	-0,172	0,135	0,078
р. Південний Буг				
FeO	-0,805	-0,646	0,124	0,895
Fe ₂ O ₃	0,072	0,013	0,279	-0,065
р. Інгул				
FeO	-0,209	-0,738	0,168	0,762
Fe ₂ O ₃	-0,472	-0,669	0,060	0,762

(*Примітка: P < 0,01)

Висновки: 1. В донних осадах Інгулу, Інгульця, пониззя Дніпра та пониззя Південного Бугу вміст феруму оксидів коливається відносно незначно (за виключенням Інгульця з його геохімічною аномалією). Співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$ виявляє наявність відновних умов формування донних осадків у пониззі великих річок – Дніпра та Південного Бугу. 2. Вміст феруму оксидів має високі позитивні коефіцієнти кореляції із пелітовою фракцією осаду для всіх річок, крім Інгульця. 3. Визначення вмісту та співвідношення феруму оксидів у донних осадах пропонується використовувати як абіотичний індикатор екологічного стану водойм.

1. *Burton G.A.* Sediment quality criteria in use around the world// *Limnology*. – 2002. – №2. – Р. 65-75.
2. *Лидер М.Р.* Седиментология. Процессы и продукты / М.Р. Лидер. – М.: Мир, 1986. – 438 с.
3. *Чекалов В.П.* Поглощение кислорода, как общий показатель соотношения активностей микрофлоры окисленных и восстановленных донных осадков / В.П. Чекалов // Современные проблемы гидроэкологии. Перспективы, пути и методы решений. Мат. III межд. конф. Херсон, 2012. – С. 259-261.
4. *Перельман А.И.* Геохимия / А.И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
5. *A.M. Ramírez-Pérez, E.de Blas, S. García-Gil.* Redox processes in pore water of anoxic sediments with shallow gas.// *Science of The Total Environment*. Volume 538, 15.– 2015, P. 317–326.
6. *Elżbieta Skorbilowicz, Mirosław Skorbilowicz* Metals in grain fractions of bottom sediments from selected rivers in north-eastern Poland // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. Volume 36, 12. - 2011, P. 567–578.
7. *Алехина Т.Н.* Факторы вариативности химического состава донных осадков р. Ингулец // Экологическая химия.- Санкт-Петербург, 2012.- Том 21.- Выпуск 4.- С.234-239.

ВИДІЛЕННЯ ЙОНІВ КАДМІЮ ПОВЕРХНЕЮ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБУ, ПРИЗНАЧЕНОГО ДЛЯ КОНТАКТУ З ХАРЧОВИМИ ПРОДУКТАМИ

Бабчук Л.Р.

Івано-Франківський національний медичний університет, telure@ukr.net

Сучасні реалії життя вимагають особливого відношення до всього, що є предметом застосування людини в побуті, що потрапляє в її дім, на її стіл чи в її організм. Не останнє місце в житті людини займає різний посуд, а серед нього і різні види керамічних виробів харчового призначення.

На ринку представлено різноманіття видів і кольорів керамічного посуду. Для виробників керамічних виробів особливої важливості набуває пошук нових оригінальних оздоблювальних матеріалів та форм виробів, оцінка реакції споживачів на нові вироби, дослідження технологічних та споживчих властивостей нових сировинних матеріалів, що визначають їх надійність в експлуатації, рівень художньо-естетичного оформлення, технологічність переробки, економічність і, насамперед, гігієнічність, безпечність використання такого виробу [1].

Факти свідчать про те, що умова безпечності керамічного посуду, призначеного для контакту з харчовими продуктами, ставиться на останні місця в аналізі споживчої привабливості товару. Так у 2009 році управлінням у справах захисту прав споживачів було забраковано та вилучено з реалізації 67,8% перевіреного посуду, а от в 2010 році ця цифра сягнула 85,4% і на сьогоднішній день вона залишається на такому ж високому рівні [2]. З іншого боку, із загостренням ситуації на ринку фарфорової продукції в Україні спостерігається постійне скорочення виробництва посуду. Спад виробництва у межах від 9 до 47% допустили усі підприємства галузі. Стан справ ускладнюється постійним

підвищенням ціни на природний газ, який є технологічним паливом для виробництва кераміки. Погіршується фінансове становище підприємств, що не дає змоги здійснювати інноваційну діяльність та підтримувати належний рівень заробітної плати. Ринок України заповнюється продукцією напівкустарного і кустарного виробництва та, насамперед, продукцією різної якості з Китаю [3].

Через потяг до естетики людина інтуїтивно хоче вибрати керамічний виріб яскравого кольору або з красивим малюнком. Не завжди дуже красивий ззовні посуд є безпечним до використання і сумісним з харчовими продуктами. Виробники посуду щоб отримати яскраві поверхні і красиві малюнки додають у керамічні фарби та поливу сполуки кадмію.

Яскраві кольори керамічного посуду деколи свідчать про наявність у їх складі сполук кадмію і піддають сумніву придатність такого посуду для щоденного використання людиною як такого, що входить в контакт з харчовими продуктами, бо такий посуд може містити канцерогенні складові [4].

Сполуки кадмію належать до токсикантів з високою здатністю акумулюватися в тканинах та органах. Ще у 1993 році Міжнародне агентство по вивченню захворювань на рак вказало, що кадмій має бути віднесений до розряду канцерогенів. Кадмій накопичується в організмі людини переважно у печінці та нирках, при цьому вміст кадмію в організмі з віком зростає.

Кадмій як біогенний елемент утворює комплекси з білками, які приймають участь у ферментативних процесах. Попадаючи в організм ззовні, йони цього металу виступають інгібітором ряду ферментів, руйнуючи їх. Цей елемент може також мати роль інгібітора на цинковмісні ферменти, заміщуючи цинк. Через близькість розмірів атомних радіусів кальцію і кадмію, канцерогенний кадмій має можливість заміщувати кальцій у кістковій тканині і руйнувати її. Усе це негативно впливає загальний стан людського організму [5].

Кераміка - це полікристалічні матеріали та вироби з них, що складаються зі сполук неметалів III-VI груп періодичної системи з металами або один з одним і одержувані шляхом формування і випалення відповідного вихідної сировини. Початковою сировиною можуть служити як речовини природного походження (силікати, глини, кварц і ін.), так і одержувані штучно (чисті оксиди, карбіди, нітриди, сульфідні та ін.).

До основних типів кераміки, призначеної до контакту з харчовими продуктами, можна віднести порцеляну, тонкокерамічні вироби, напівпорцеляну, фаянс, майоліку та гончарну кераміку. Усі основні типи кераміки можуть стати джерелом інтоксикації людського організму токсичним елементом кадмієм.

Значний вплив на міцність кераміки надає мікроструктура: кількісне співвідношення кристалічних фаз, зміст і склад склофази, розмір зерна, пористість. Спечений керамічний матеріал зазвичай складається з двох фаз: кристалічної та аморфної (склоподібної). Кристалічна фаза являє собою певні хімічні сполуки, тверді розчини, фази впровадження. Аморфна фаза завжди присутня у всіх традиційних видах харчової кераміки, оскільки до складу даних матеріалів входить склоутворюючий оксид SiO_2 . При випалі відформованих виробів у результаті складних фізико-хімічних перетворень і взаємодій компонентів мас і полив, формується структура керамічного виробу. Структура черепка неоднорідна й складається із кристалічної, склоподібної й газової фаз. Всі спечені керамічні матеріали містять пори. Їх поділяють на дві групи: закриті пори - не сполучені з навколишнім середовищем та відкриті пори - сполучені з навколишнім середовищем. Кристалічна фаза керамічного виробу утворюється при розкладанні й перетворенні глинистих речовин і інших компонентів маси. Склоподібна фаза виникає за рахунок розплавлення плавнів і частково інших компонентів. Газова фаза (відкриті й замкнуті пори) впливає на фізико-хімічні властивості виробів. Пористість - це наявність відкритих і замкнутих пор у черепку, які суттєво впливають на якість та властивості керамічного виробу.

Вода є наскільки ефективним розчинником, що практично усі речовини здатні розчинятися у воді. Якщо важко розчинна сполука, що містить йони кадмію, перебуває у контакті з водою, то йони Cd^{2+} притягуються полярними молекулами води, відриваються від

поверхні, гідратуються і у вигляді гідратованих йонів переходять у розчин. Водночас відбуваються і протилежні процеси - осадження гідратованих йонів з розчину. Під час проведення дослідження керамічних виробів, у виробництві яких використовувалися сполуки кадмію, спостерігалось зростання розчинності важкорозчинних сполук кадмію за наявності сторонніх електролітів, які присутні у питтєвій воді. Такий результат можна пояснити збільшенням йонної сили розчину. Зі зростанням йонної сили розчину зменшується активність (активна концентрація) йонів важкорозчинного електролітів, що містять йони Cd^{2+} . Тому розчинність важкорозчинних сполук на основі йонів кадмію у питтєвій воді зростає.

В результаті проведених досліджень встановлено, що на поверхні керамічних виробів, призначених для контакту з харчовими продуктами але виготовлених з використанням пігментів на основі сполук кадмію, відбувається вивільнення та виділення йонів кадмію з поверхні керамічного виробу у воду чи продукти харчування. Це свідчить про рівень ймовірної небезпеки для людського організму через можливість щоденного надходження йонів кадмію при користуванні керамічним виробом харчового призначення, що містить сполуки кадмію.

1. ДСТУ 3413—96. Система сертифікації УкрСЕПРО. Порядок проведення сертифікації продукції.

2. Наказ Міністерства охорони здоров'я України «Про затвердження Тимчасового порядку проведення державної санітарно-гігієнічної експертизи» від 09.10.2000 № 247 (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я України від 14.03.2006 №120).

3. Наказ Державної митної служби України «Про затвердження Порядку справляння мита, податку на додану вартість, акцизного й митного зборів при митному оформленні товарів і предметів, що переміщуються громадянами через митний кордон України» від 12.01.2006 № 5. Зареєстр. Мін'юстом України від 31.01.2006 за №81/11955.

4. *Бабчук С.М., Бабчук Л.Р.* Контроль вмісту кадмію в посуді комп'ютерною системою // Восточно-европейский журнал передовых технологий, Харків, - 2012.– 60, № 6/2. – С. 14–17.

5. *Бабчук Л.Р.* Контроль кадмію в керамічному харчовому посуді Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною “Бабенківські читання»// 24-25 жовтня 2013 року. - С. 16.

ГАЗОВО-ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ З МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ ДЕТЕКТУВАННЯМ БРОМАТИВ N,N-ДІЕТИЛАМІНОМ

Бардадим О. В., Погребняк О. С.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
pogrebniak-oleg@ukr.net

Бром належить до розсіяних елементів. В об'єктах довкілля, зокрема, природних водах, він міститься, переважно, у формі бромідів лужних і лужноземельних елементів. При знезараженні природної води шляхом озонування і хлорування броміди окиснюються до більш токсичних броматів [1]. Відповідно до сучасних вимог по якості питної води вміст броматів у ній потребує постійного контролю, а ГДК встановлена на рівні $0,01 \text{ мг/дм}^3$ [2].

При надходженні в організм тварин і людини з питною водою та харчовими продуктами бромати швидко всмоктуються шлунково-кишковим трактом і концентруються, переважно, в еритроцитах, плазмі крові, шлунку та нирках. Одночасно, затримуючись в щитовидній залозі, бром вступає в конкурентні відносини з йодом, який впливає на діяльність залози, а в зв'язку із цим – і на стан обміну речовин. Потрапляння броматів в організм людини у кількості 20 мг викликає болі у шлунку, нудоту та розлад травлення, а

його прийом у кількості ≥ 100 мг – може спричинити глухоту і суттєве руйнування клітин печінки. Дані щодо наслідків генетичних змін в організмі людини при вживанні броматів з їжею та питною водою поки що відсутні. Вміст KBrO_3 у напівфабрикатах не повинен перевищувати 75 мг/кг, а в продуктах харчування, що безпосередньо вживаються в їжу, 2–5 мг/кг [3].

Отже, однією з актуальних задач сучасної аналітичної хімії є розробка чутливих, вибіркових і експресних методів контролю вмісту броматів у водопровідній воді, яку отримують шляхом знезараження природних вод з високим вмістом бромідів, а також харчових продуктах та стічних водах.

Метою даної роботи було використати N,N -діетиланілін для визначення броматів методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ/МС).

На основі проведених досліджень запропоновано нову методику ГХ/МС визначення броматів. Методика базується на реакції бромату з N,N -діетиланіліном в присутності надлишку KBr у середовищі сульфатної кислоти. Утворений 4-бromo- N,N -діетиланілін екстрагують органічним розчинником та детектують за допомогою газового хроматографа. Межа виявлення бромату (за 3s-критерієм) дорівнює 0,05 мг/дм³. Діапазон визначуваних концентрацій становить 0,1–150 мг/дм³. Точність методики було перевірено на стандартних розчинах. Відносна похибка не перевищує 0,1. Результати апробації розробленої методики свідчать про перспективність її застосування для визначення броматів у різноманітних об'єктах.

1. *Fawell J., Walker M.* Approaches to determining regulatory values for carcinogens with particular reference to bromate // *Toxicology*. – 2006. – Vol. 221. – P. 149–153.

2. *ДСТУ 7525:2014.* "Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості".

3. *Kurokawa Y., Maekawa A., Takahashi M., Hayashi Y.* Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate – a new renal carcinogen // *Environ. Health Persp.* – 1990. – Vol. 87. – P. 309–335.

МОДИФІКАЦІЯ АМОРФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ



Герцик О.М.¹, Шурко С.Є.¹, Переверзєва Т.Г.¹, Ковбуз М.О.¹, Пандяк Н.Л.²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, djunjer1@gmail.com

²Національний лісотехнічний університет України

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі Fe характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями і використовуються у виробництвах різноманітної техніки, приладо- та машинобудуванні, магнітопровідних та конструкційних матеріалів в техніці і медицині, для виробництва високоточних пристроїв, таких як носії інформації, магнітні сенсори та системи безпеки [1-3]. Однак, використання АМС на базі Fe зумовлює необхідність дослідження впливу модифікації їхньої поверхні різноманітними чинниками, зокрема, змінним магнітним полем, на зміну властивостей, що визначає доцільність та оптимальні умови їхньої експлуатації в різних областях техніки і є актуальною як науковою, так і прикладною проблемою [4, 5].

Останнім часом все більше уваги приділяється вивченню властивостей об'ємних аморфних сплавів, які отримують традиційними методами лиття з використанням низьких швидкостей охолодження розплаву 10^2 – 10^4 К/с. Зниження на 2–3 порядки швидкості охолодження у порівнянні з відомими аморфними сплавами може призводити до формування особливої структури ближнього порядку та до зміни ряду фізико-хімічних властивостей ОАС. Унікальні властивості об'ємних аморфних сплавів показали, що ці матеріали прийнятні для використання у багатьох галузях і вони будуть важливими технічними матеріалами в майбутньому.

Різними фізико-хімічними методами (потенціометрія, циклічна вольтамперометрія, скануючи електронна мікроскопія та вимірювання опору) вивчено вплив тривалості витримання у змінному магнітному полі (ЗМП) (0,5÷3,0) год на елементний склад, електрохімічні та фізичні властивості об'ємного зразка сплаву $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$.

Аналіз електрохімічних характеристик сплаву, отриманих потенціо-метрично у 0,5 М водних розчинах NaCl, HCl та KOH (табл. 1) показав, що найменш корозійностійким зразок є у лужному розчині. Значення потенціалів у водних розчинах NaCl та HCl є близькими. Проте у розчині HCl значення потенціалів найвищі і зміни їхніх значень незначні.

Таблиця 1

Результати потенціометричних досліджень $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ у різних розчинах

Розчин	$-E_0$, В	$-E_k$, В	ΔE , В
0,5 М NaCl	0,27	0,34	0,07
0,5 М KOH	0,51	0,60	0,09
0,5 М HCl	0,30	0,31	0,01

Порівняння значень потенціалів та струмів корозії сплаву $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$, отриманих методом циклічної вольт-амперометрії у 0,5 М водних розчинах (рис. 1) підтвердило вищу корозійну тривкість у 0,5 М розчині HCl.

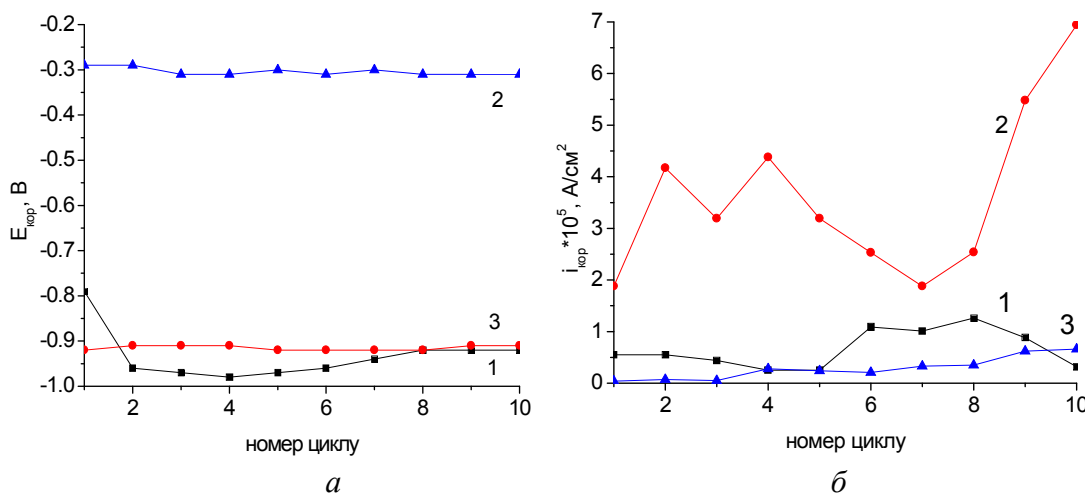


Рисунок 1. Зміна потенціалів (а) та густин струмів (б) корозії АМС $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ у 0,5 М водних розчинах NaCl (1), HCl (2) та KOH (3).

Підчас циклічної поляризації об'ємного зразка спостерігається пасивація поверхні і зниження значень струмів корозії у розчині натрій хлориду та деяке їх підвищення у хлоридній кислоті.

Під впливом магнітних полів в аморфних сплавах можуть відбуватись різні дифузійні процеси, в результаті чого буде змінюватись елементний склад та морфологія поверхні, а, отже, корозійна тривкість у різних агресивних середовищах. Аналіз електрохімічних характеристик, отриманих потенціометрично у 0,5 М водному розчині NaCl, після попередньої модифікації АМС у ЗМП, свідчить про підвищення їхньої корозійної тривкості (табл. 2).

Таблиця 2.

Результати потенціометричних досліджень у 0,5 М водному розчині NaCl АМС $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$, попередньо витриманого у ЗМП

ЗМП, год	$-E_0$, В	$-E_k$, В	ΔE , В
—	0,34	0,40	0,06
0,5	0,21	0,33	0,12
1,0	0,22	0,34	0,12
3,0	0,29	0,37	0,08

Аналізуючи електрохімічні характеристики модифікованих змінним магнітним полем зразків аморфного сплаву, отримані вольтамперометрично у 0,5 М водному розчині NaCl встановлено, що збільшення тривалості експозиції зумовлює підвищення корозійної тривкості матеріалу, яке відображається зсувом значень потенціалів корозії в анодний бік та деяким зниженням струмів корозії (рис. 2). Отже, така модифікація досліджуваного аморфного сплаву сприяє формуванню на поверхні захисних шарів.

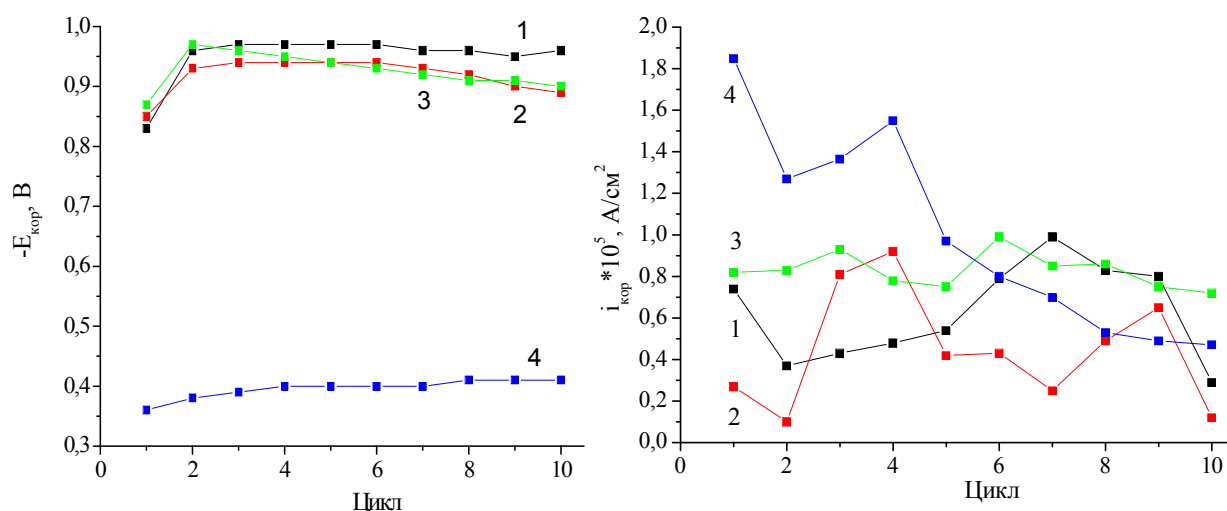


Рисунок 2. Зміна потенціалів (а) та густин струмів (б) корозії у 0,5 М розчині NaCl зразків АМС $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ після витримування у ЗМП: 0 год (1), 0,5 год (2), 1,0 год (3) та 3 год (4).

Зміна елементного складу та морфології поверхні аморфних сплавів під впливом змінного магнітного зумовлює зміну не тільки корозійної тривкості, але й електроопору зразків (табл. 3). Із збільшенням експозиції у магнітному полі до трьох годин, електроопір зразків зменшується у 6 разів.

Таблиця 3

Значення опорів зразка (ρ , мкОм·см) $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_8\text{Co}_6\text{Mo}_4\text{Cr}_2\text{V}_1\text{Al}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_5\text{Si}_2$ після попередньої модифікації у ЗМП.

Тривалість витримування у ЗМП	-	0,5	1,0	3,0
ρ , мкОм·см	3,88	1,64	1,35	0,65

1. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Prog. in Mat. Sci. – 1999. – D.E. Vol. 44. – P. 291–443.

2. Маньковська Е., Скоропад П., Семенистий А. Корозійна стійкість металевих аморфних стопів та метрологічна надійність термоперетворювачів на їх основі // Вимірювальна техніка та метрологія. □ 2010. □ № 71. □ С. 98□102.

3. Семин А.П. Влияние технологии получения, состава и термической обработки на механические свойства аморфных сплавов: автореф. дисс. ... канд. техн. Наук – Новокузнецк, 2004. □ 118 с.

4. Hertsyk O.M., Kovbuz M.O., Pereverzeva T.H., Borysyuk A.K., Boichyshyn L.M. Influence of heat treatment and variable magnetic fields on the chemical resistance of amorphous alloys based on iron // Mat. Sci. – 2014. – Vol. 50, Is. 3. – P. 454–460.

5. Герцик О.М., Переверзева Т.Г., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М. Вплив термообробки та змінного магнітного поля на елементний склад та електрохімічну поведінку поверхні аморфних сплавів на основі заліза // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 109□115.

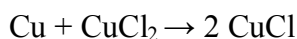
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Добриян М.А., Правда А.А.

Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, dobriyan@karazin.ua

Среди растворов травления печатных плат наиболее распространены кислые и щелочные меднохлоридные растворы [1].

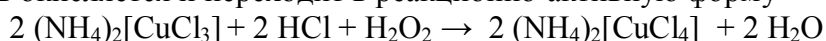
Для приготовления кислых травильных растворов используются реактивы квалификации хч: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl . В кислых меднохлоридных растворах травление меди идет по реакции



Так как растворимость CuCl в воде мала, для образования водорастворимых купрахлоридных комплексов в травильный раствор добавляют хлорид-содержащие компоненты (HCl , NaCl , NH_4Cl и др.)



В процессе травления меди в растворе накапливаются продукты травления, а концентрация окислителя уменьшается. При повышении концентрации соединений меди (и плотности раствора) для стабилизации режима травления часть отработанного кислого травильного раствора ($\text{ОТР}_\text{к}$) сбрасывается в кислотно-щелочные стоки, а в травильную ванну добавляется корректировочный раствор (HCl , NaCl , NH_4Cl + H_2O_2), вследствие чего одновалентная медь окисляется и переходит в реакционно-активную форму



Таким образом, отработанный кислый меднохлоридный раствор регенерируется в исходное состояние.

После окончания травления печатные платы отмываются от травильного раствора солянокислым промывным раствором, а затем водой. В промывных растворах накапливаются до определённой концентрации компоненты травильного раствора, после чего они также сбрасываются в кислотно-щелочные стоки.

В состав щелочных меднохлоридных растворов травления меди входят чаще всего $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , NH_4OH , иногда еще и углеаммонийные соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 . Травление меди идет по реакции



Ионы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ в медноаммиачных растворах быстро реагируют с кислородом воздуха по суммарному уравнению



т.е. травильный раствор регенерируется кислородом воздуха. После накопления стравленной меди (повышения плотности раствора) часть отработанного щелочного травильного раствора ($\text{ОТР}_\text{ш}$) сбрасывается в кислотно-щелочные стоки, а в травильную ванну добавляется корректирующий раствор, в состав которого входят аммонийные компоненты

травильного раствора – NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4OH или газообразный аммиак, для разбавления раствора до первоначальных концентраций.

После окончания травления печатные платы отмываются от травильного раствора аммонийно-аммиачным или аммиачным промывным раствором, а затем водой. В промывных растворах накапливаются до определённой концентрации компоненты травильного раствора, после чего они также сбрасываются в кислотно-щелочные стоки.

Учитывая то, что травильные и промывные растворы контактируют не только со травливаемой медью, но и с резистивными покрытиями обрабатываемых плат, технологическими ёмкостями, трубопроводами и насосами травильных машин, мы исследовали состав исходных, отработанных технологических растворов и используемой воды на содержание не только основных компонентов, но и посторонних примесей, которые могут в них накапливаться в процессе работы. Эта информация необходима не только для установления возможности их повторного использования в технологическом процессе травления печатных плат, но и для дальнейшей утилизации медьсодержащих сбросов в производстве хлорокиси меди (ХОМ) состава $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

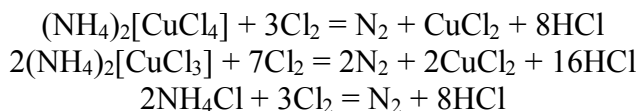
По количеству основных компонентов технологических растворов, попадающих из предыдущей в следующую технологическую ванну (из травильной ванны в ванну предварительной аммиачной промывки, из нее – в ванну окончательной аммиачной промывки, из неё в камеру водной промывки) и обнаруженных посторонних примесей мы сделали заключение, что отработанные промывные растворы и вода могут использоваться противотоком: отработанный раствор водной промывки для приготовления раствора окончательной аммиачной промывки, отработанный раствор окончательной аммиачной промывки для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки, отработанный раствор предварительной аммиачной промывки для приготовления корректировочного раствора, а отработанные кислые и щелочные травильные растворы использовать для получения фунгицидов на основе ХОМ [2, 3]. Причем можно получать ХОМ путем взаимодействия $\text{OTR}_\text{к}$ и $\text{OTR}_\text{щ}$, в результате чего отпадает необходимость в применении посторонних реагентов. После извлечения ХОМ маточный раствор аммонийных солей, содержащий незначительное количество хлорной меди, возвращается в технологический процесс для приготовления травильного и корректировочного растворов.

Мы сопоставили технологические процессы травления печатных плат меднохлоридными травильными растворами и производства ХОМ.

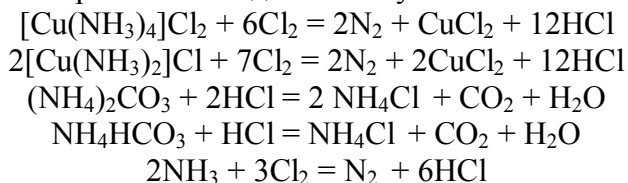
Базовый технологический процесс производства 90%-ного порошка ХОМ состоит из таких основных стадий: приготовление (сортировка и пакетирование) и плавка медного лома; растворение и окисление меди; приготовление суспензии мела; осаждение и сгущение ХОМ; отмывка ХОМ от хлоридов; повторная фильтрация; репульпация с добавлением лигносульфоната технического; сушка ХОМ; очистка сточных вод от меди; упаривание раствора хлористого кальция (сточных вод). Для производства ХОМ используется медный лом и сплавы на медной основе, по ГОСТ 1639-78, группа 1 класса А, сорт 1 – 4. Массовая доля меди не менее 99,5%.

Используемая в производстве печатных плат медная фольга содержит не менее 99,99% меди [4], что значительно чище используемого в производстве хлорокиси меди медного лома. Не содержащий аммонийных соединений $\text{OTR}_\text{к}$ оказался высокочистым полупродуктом для производства ХОМ, который минуя стадии приготовления и плавки медного лома, растворения и окисления меди, сразу подаётся на стадию осаждения и сгущения ХОМ.

Аммонийсодержащие $\text{OTR}_\text{к}$ и $\text{OTR}_\text{щ}$ дозированно подаются в колонну растворения и окисления меди. Компоненты солевых $\text{OTR}_\text{к}$ взаимодействуют с хлором с разложением аммонийных солей до азота:



Компоненты ОТР_ш также разлагаются до азота и углекислого газа:



Последующие операции производства ХОМ выполняются согласно базовой технологии.

Нами создан пункт сбора и предварительной переработки медьсодержащих отходов и сбросов производства печатных плат, на который поступают обрезки фольгированных текстолита и стеклотекстолита и сбросы ОТР_к и ОТР_ш, а также извлечённые на некоторых предприятиях из меднохлоридных травильных растворов загрязнённые хлоридами меди и окись меди. При заключении с каждым из предприятий-поставщиков договора о приеме на переработку медьсодержащих отходов и сбросов производства печатных плат составляются и двусторонне утверждаются технические требования к ним.

Поступающие на переработку сбросы ОТР перекачиваются в соответствующие ёмкости. При наличии твёрдых отходов (оксида меди, меди порошкообразной и фольгированной, или обрезков фольгированных текстолита и стеклотекстолита) медь растворяется отработанными кислыми травильными растворами, в которые при необходимости добавляются HCl и H₂O₂. ОТР_к циркулирует по контуру «ёмкость с ОТР_к – реактор с твёрдыми медьсодержащими отходами - ёмкость с ОТР_к», растворяя медь, после чего ОТР отправляются железнодорожными цистернами на предприятие-изготовитель ХОМ. Разработанные технологии прошли промышленные испытания и внедрены на ряде предприятий. Разработанные технологии позволяют использовать противотоком промывные растворы и воды, утилизировать токсичные ОТР в производстве фунгицидов на основе ХОМ, избежать затрат на обезвреживание токсичных сбросов и захоронение образующихся при этом шламов, предотвратить загрязнение окружающей природной среды.

1. Добриян М.А., Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Юрченко О.И., Егорова Л.М., Правда А.А. Разработка экологически чистой технологии травления печатных плат медно-хлоридными растворами // Экология и промышленность. – 2013. – 4. – С. 28-31.

2. Пат. 95469, Україна, МПК C01G3/06. Спосіб виділення міді з відпрацьованих мідноаміачних травильних розчинів / Добріян М.О., Ларін В.І., Самойлов Є.О. – № u2014 07510; заявл. 04.07. 2014; опубл. 25.12. 2014, Бюл. №24.

3. Пат. 20011, Украина, МПК C01G3/06. Способ получения хлороксида двухвалентной меди // Добриян М.А., Горобец С.Д., Ларин В.И. – № 94033342; заявл. 28.03.94; опубл. 25.12.97, Бюл. №6.

4. Справочник по электротехническим материалам. – Т. 1 / [Ю.В. Корицкий, Б.М. Тареев, В.В. Пасынков и др.]; под ред. Ю.В. Корицкого. – [3 изд., переработ.]. – М. : Энергоатомиздат. 1986. – 368 с.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ YAG:CR,CA

Гайдук О.В.

НТК “Институт монокристаллов” Национальной академии наук Украины,
gayduk@isc.kharkov.com

Лазеры инфракрасного диапазона находят широкое применение в различных областях науки, техники, медицины. Активные элементы большинства из этих лазеров состоят из монокристаллов со структурой граната, которые активированы редкоземельными элементами. В настоящее время большое внимание уделяется композитным лазерным

элементам с пассивным затвором, они состоят из слоя активной лазерной среды и слоя пассивного активатора. Такая композиция позволяет получать короткие и мощные импульсы излучения. В качестве пассивного затвора может использоваться керамика иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами хрома (YAG:Cr). Ион Cr(III), который вводится на первой стадии изготовления керамики, в процессе синтеза окисляется до Cr(VI), что вносит дополнительный положительный заряд в кристаллическую структуру. Для компенсации этого дополнительного заряда в образец вводятся ионы Ca(II). Изучение химического состава продукта на разных стадиях технологического процесса позволяет более эффективно и направленно управлять параметрами синтеза.

Спектрофотометрические методы находят широкое применение для определения микрограммовых количеств кальция в различных матрицах. Селективные фотометрические реагенты на кальций неизвестны. Реагенты, образующие окрашенные комплексы с Ca, дают цветные реакции и с другими катионами и, как правило, используются в щелочной или нейтральной среде. В качестве аналитической формы нами выбран комплекс кальция с хлорфосфоназо III (ХФ) – бисазозамещенным хромотроповой кислоты. Реакция взаимодействия хлорфосфоназо III с Ca(II) отличается высокой чувствительностью и контрастностью, окраска растворов развивается быстро, устойчива в течение длительного времени. Недостаток – малая избирательность: хлорфосфоназо III дает окрашенные комплексы не только со щелочноземельными элементами, но и со многими другими металло-ионами, в том числе и с ионами редкоземельных элементов. Однако главное преимущество реагента – возможность проводить реакцию комплексообразования в кислой среде позволяет использовать ЭДТА для связывания многих мешающих металло-ионов, например, ионов цветных металлов и железа. Работ по спектрофотометрическому определению кальция с хлорфосфоназо III в присутствии РЗЭ мы в литературе не встретили. Основная трудность задачи состоит в необходимости определять микрограммовые количества кальция на фоне основных компонентов – Y и Al, содержание которых в образце керамики более чем в 100 раз выше, чем добавка Ca. Кроме того, спектры поглощения комплексов кальция и иттрия с ХФ похожи и близки.

Изучена возможность использования ЭДТА в качестве маскирующего агента для иттрия и алюминия. Наши исследования показали, что для полного связывания алюминия при pH 3 достаточен 15-кратный избыток ЭДТА, а для иттрия – не менее чем 65-кратный избыток. Исследованы зависимости интенсивности светопоглощения комплекса Ca–ХФ от кислотности растворов и концентраций реагентов. В выбранных условиях оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации Ca в интервале 0.04–0.4 мкг/мл.

Проведенные исследования взаимодействия иттрия, алюминия и кальция с хлорфосфоназо III позволили разработать простую чувствительную методику определения от 0.2 до 0.7 мас.% кальция в присутствии макроколичеств Y и Al в оптической керамике YAG:Cr,Ca без предварительного отделения элементов основы с относительной погрешностью не более 12%. Хром определению кальция с ХФ не мешает.

Проверка правильности методики по способу «введено-найденно» на модельных смесях и на образцах керамики методом варьирования навесок показала ее правильность и отсутствие значимых систематических погрешностей.

ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ В СИСТЕМІ УФ-НАНО-TiO₂-K₂Cr₂O₇ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ХСК

Кельїна С.Ю.

Чорноморський національний університет ім. Петра Могили, sk21@rambler.ru

В останні роки активно вивчаються різноманітні фотокаталітичні системи з метою використання їх в аналітичній практиці в процесах окиснення (мінералізації) органічних речовин у водному середовищі [1,2,3]. Найчастіше досліджують окисні системи на основі

нано- TiO_2 , що є екологічно безпечним, хімічно інертним, має високу стабільність за звичайних умов і порівняно низьку вартість [4,5].

В аналітичній практиці нано- TiO_2 був запропонований для визначення ХСК. В якості поглиначів електронів були використані типові хімічні окисники – калій дихромат, калій перманганат та ін. [6,7]. Ми продовжили детальне дослідження всіх факторів, що впливають на процеси окиснення органічних речовин □ основних компонентів стічних вод.

Процес проводили у фотореакторі спеціальної конструкції [8].

У роботі був використаний каталізатор нано- TiO_2 марки P25 виробництва фірми Degussa. З літератури відомо, що при дії УФ-світла С-діапазону в нано-оксиді електрони валентної зони (\bar{e}) переходять у зону провідності, залишаючи там позитивно заряджені вакансії – дірки (h^+), які є сильними окисниками (потенціал ϕ сягає +3,5 В) [9]. Висока окисна здатність таких систем пов'язана також з утворенням різних кисневмісних радикалів (наприклад, $\cdot\text{OH}$), які утворюються на освітленій ультрафіолетом поверхні TiO_2 [10].

Одночасно з процесом фотогенерування пари електрон-дірка відбувається їхня рекомбінація. Для запобігання цього небажаного процесу використовуються хімічні окисники, які відіграють роль поглиначів електронів. У наших дослідженнях ми використовували $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\phi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,36$ В). Кількості цієї речовини й окисненого відновника перебувають у стехіометричному співвідношенні.

Оптимізація умов фотокаталітичного окиснення проводилася з використанням глюкози, оскільки вважається, що в умовах арбітражної методики визначення ХСК_{Cr}, що найчастіше використовується в аналізі вод, вона окиснюється повністю.

Наявність у системі $2,75 \text{ см}^3$ розбавленої 1:10 сульфатної кислоти забезпечує окиснення глюкози при ХСК 100 мг О/дм^{-3} на 90...100 %, що підтверджується збіганням теоретично розрахованих значень ХСК і отриманих експериментальних даних.

Швидкість процесу зростає зі збільшенням температури аж до температури кипіння розчину. За температур, близьких до кипіння, збільшується випаровування розчину, через що зменшується відтворюваність результатів експерименту. Нами був обраний інтервал температур 85...90 °С. Оптимальний час опромінення при окисненні глюкози становить 15-20 хвилин.

Ступінь окисності глюкози зростає зі збільшенням кількості TiO_2 до 4 г/дм^{-3} . При подальшому зростанні концентрації каталізатора ефективність фотоокиснення зменшується, що можна пояснити послабленням проникнення випромінювання в суспензію.

Ми проводили оптимізацію процесу гетерогенного фотоокиснення при ХСК, рівному $100 \text{ мг О} \cdot \text{дм}^{-3}$, тому теоретично обґрунтованою є вихідна концентрація калій дихромата $30 \cdot 10^{-4} \text{ екв/50} \cdot \text{см}^{-3}$. При визначенні ХСК в інтервалі 100 – 500 мг О/дм^{-3} для реальних розчинів, необхідно збільшити вихідну концентрацію калій дихромату, принаймні, в два рази. За оптимізованих умов – при наявності каталізатора, UV опромінення й температури, достатньої кислотності досягається практично повне окиснення глюкози.

Реєстрацію результатів експериментів проводили двома методами – титриметричним і фотометричним. Титриметричний метод був обраний для кращого порівняння з результатами, отриманими арбітражним методом визначення ХСК. Кількість окисненої глюкози й, відповідно, ХСК, установлювали за різницею концентрацій калій дихромату до та після процесу фотоокиснення титруванням сіллю Мору в присутності індикатору ферроїну [11].

Доцільно також визначати вміст іонів Cr(III) фотометрично, тому що спектр поглинання їх має чітко виражений максимум при 610 нм і при рівних концентраціях іонів Cr(VI) і Cr(III) останній має більш інтенсивне забарвлення.

При використанні фотометричного методу визначення ХПК істотною проблемою є видалення нано- TiO_2 із системи після проведення окиснення. Для модернізації й прискорення процесу поділу фракцій ми використали флокуляцію нейоногенним флокулянтом Магнафлок 351 (*Mf 351*) з молекулярною масою $\sim 10^6$ і наступне центрифугування.

Оптимальні умови процесу окиснення в реакторі для визначення ХСК порівняно чистих вод наступні: $V(K_2Cr_2O_7) = 1,5 \text{ см}^3$ ($C_n = 0,5 \text{ н}$), $V(\text{проб}) = 30 \dots 40 \text{ см}^3$, $V(H_2SO_4 \text{ розб}) = 2,4 \text{ см}^3$, $V_{\text{общ}} (\text{розчину}) = 50 \text{ см}^3$, $m (TiO_2) = 0,2 \text{ г}$, UV – опромінення, 9 W , $\lambda = 253,7 \text{ нм}$, $\tau = 30 \text{ хв}$, $t = 85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, перемішування на магнітній мішалці $\sim 800 \text{ об.} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Методика аналізу: у мірну колбу на 50 см^3 поетапно вводили розчин $K_2Cr_2O_7$, розчин розбавленої (1:10) H_2SO_4 , розчин органічної речовини з ХСК 100 мг О/л і дистильовану воду до мітки. Отриманий розчин переносили в реакційну колбу об'ємом 100 см^3 , куди попередньо поміщали наважку каталізатора. Розчин нагрівали до необхідної температури. Окиснення речовин починалося при включенні УФ-лампи при інтенсивному перемішуванні та супроводжувалося зменшенням кількості дихромат-іонів, які відновлювалися до йонів $Cr(III)$.

Кількість окисненої глюкози і, відповідно, ХСК, встановлювали за різницею концентрацій калій дихромату до і після процесу фотоокиснення титруванням сіллю Мора в присутності індикатора ферроїну.

Вміст іонів $Cr(III)$, визначали на спектрофотометрі *Beckman DU 520* при довжині хвилі 610 нм . Величина ХСК визначалася за градувальним графіком.

Результати аналізу реальних порівняно чистих вод представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Порівняння результатів визначення ХСК вод

№	Назва проби	ХСК _{Cr} приск	ХСК _{Cr} арб	ХСК _{ф-к}	
				значення	S_r
1.	Водопровідна вода	30	33	34	0,059
2.	Вода бутилирована «Знаменівська»	9	13	13	0,043
3.	Вода після промисло-вого очищення	16	22	24	0,072
4.	Вода р. Південний Буг в р-ні міста	118	156	154	0,021
5.	Вода р. Південний Буг до міста	86	97	101	0,032
6.	Вода р. Інгул в р-ні міста	89	236	240	0,021
7.	Зливові стічні води	38	52	52	0,033

Як видно з таблиці, результати визначення ХСК вод фотокаталітичним методом добре корелюють зі значеннями ХСК_{Cr}, отриманими арбітражним методом для 7 зразків вод. Були розраховані лінійні рівняння регресії та коефіцієнт кореляції: $y = 1,0054x + 0,7063$ і $0,9756$ ($n = 6$), відповідно, де x і y – результати, отримані арбітражним і запропонованим методом відповідно.

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що вивчена фотокаталітична система може бути успішно використана в методах визначення ХСК різних типів вод.

Проведені дослідження показали перспективність використання даної окисної системи для визначення ХСК.

1. *Matthews R.W., Abdullah M., Low G.K.-C.* Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis // *Anal. Chim. Acta.* – 1990. – 233. – P.171–179.

2. *Serpone N., Khairutdinov R.F.* Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants. Semiconductor nanoclusters – *Phys. Chem. and Catal. Asp.* 1996, 103, 417– 444..

3. *Freudenhammer H., Bahnemann D., Bousselmi L., Geissen S.-U., Ghrabi A., Saleh F., Siemon U., Vogelpohl A.* Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Sci. Technol.* 1997, 35(4), 149–156.
4. *Ku Y., Jung I.-L.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* – 2001, 35(1), 135–142.
5. *Hoffmann M.R., Martin S.T., W. Choi, Bahnemann D.W.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis // *Chem. Rev.* – 1995. – 95, № 1. – P.69–96.
6. *Ai S.Y., Li J.Q., Yang Y., Gao M.N., Pan Z.S.* Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – 509. – P.237–241.
7. *Kim Y.C., Sasaki S., Yano K., Ikebukuro K., Hashimoto K., Karube I.* Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta.* 2001, 432, 59–66.
8. *Кельїна С.Ю., Цимбал Д.О., Дедков Ю.М.* Дослідження можливості використання системи УФ-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ з метою визначення ХСК. Методи и объекты химического анализа. 2013, 8(2), 76-82.
9. *Hoffmann M.R., Martin S.T., W. Choi, Bahnemann D.W.* // *Chem. Rev.* – 1995. – 95, № 1. – P.69–96.
10. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. Химия и технология воды. 2007. // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 2. – С.125–159.
11. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. –М.: Химия, 1984. с. 73-78.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ СВИНЦЮ У ФАЗУ НПАР TRITON X-100

Кловак В.О., Лелюшок С.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, vikaklovak@ukr.net

Публікації останніх років вказують на розвиток ефективного та селективного методу концентрування – міцелярної екстракції мікродомішок фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Міцелярна екстракція широко використовується в практиці аналізу для концентрування та розділення іонів металів, органічних токсикантів та біологічно-активних речовин. Перевагами міцелярно-екстракційного концентрування, у порівнянні з класичною екстракцією органічними розчинниками, є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при роботі з невеликими об'ємами проби, можливість вилучення гідрофобних та гідрофільних речовин, і, в багатьох випадках, покращені метрологічні характеристики комбінованих аналітичних методик.

Свинець широко застосовується в промисловості і є антропогенним забруднювачем навколишнього середовища. Основними джерелами техногенного надходження Pb у різноманітні об'єкти є промислові викиди, продукти згорання палива та засоби хімізації сільського господарства. У процесі розсіювання він потрапляє в організми рослин, тварин і людей. Свинець накопичується в кістках, замінюючи Кальцій, зв'язує велику кількість молекул амінокислот, гемоглобіну, більшість ензимів. Отруєння Плюмбумом призводять до підвищення кров'яного тиску, порушень кровотворної функції та роботи мозку, нирок і шлунково-кишкового тракту. Саме тому токсичність сполук Pb вимагає забезпечення контролю та оцінки його вмісту в об'єктах довкілля. Досить експресним, чутливим та селективним методом визначення свинцю є атомно-абсорбційна спектроскопія в полумєневому чи електротермічному варіантах.

У даній роботі встановлено оптимальні умови (вплив концентрації органічного аналітичного реагенту та кислотності вихідного розчину) міцелярно-екстракційного вилучення свинцю у вигляді комплексу з сульфарсазеном (СА) в присутності катіонної поверхнево-активної речовини (КПАР) цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). У молекулярній формі СА характеризується достатньо високою гідрофобністю, а у розчині, навіть у сильнокислому середовищі, він існує у іонній формі, яка є гідрофільною. Це дає можливість створювати достатньо концентровані розчини сульфарсазену при використанні розведених розчинів неіонних ПАР. Введення в екстракційну систему катіонних ПАР призводить до підвищення гідрофобності комплексу, що вилучається. Методом Бента-Френча було встановлено, що у міцелярну фазу Triton X-100 екстрагується гідрофобна комплексна сполука Pb : СА : ЦПХ зі співвідношенням компонентів 1 : 1 : 1. Також показано прояв ефекту “гість-хазяїн” при розподілі трикомпонентного комплексу метал-реагент-КПАР у міцелярно-екстракційній системі.

Можливість міцелярної екстракції свинцю сульфарсазеном була перевірена за методом “введено-знайдено”. Отримані дані свідчать про повноту вилучення металу фазою НПАР у запропонованих умовах, достатню точність та чутливість визначення свинцю.

Експериментальні дослідження дозволили розробити методику атомно-абсорбційного визначення свинцю з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням Pb у вигляді комплексу з сульфарсазеном та цетилпіридиній хлоридом у фазу неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100.

КІНЕТИЧНИЙ ПОРЯДОК РУЙНУВАННЯ БАЦИЛЯРНИХ КЛІТИН В КАВІТАЦІЙНИХ УМОВАХ

Коваль І.З.

Національний університет «Львівська політехніка», irynazk@gmail.com

В даній роботі представлені дослідження для встановлення кінетичного порядку процесу руйнування бактеріальних клітин у водній системі. Мікрооб'єктами слугували спорогенні паличкоподібні бактерії роду *Bacillus cereus* родини *Bacillaceae* [1]. Вихідне число мікроорганізмів ($ЧМ_0$) становило $7 \cdot 10^4$ КУО/см³. Умови процесу: $T=298 \pm 1$ К, частота ультразвукових коливань - 22 кГц, тривалість процесу – 2 години, для барботування в умовах кавітації було використано наступні гази: CO₂, He, O₂, Ar.

Розміщення експериментальних точок в координатах $[\ln ЧМ/ЧМ_0; t]$ вздовж прямих ліній засвідчило перебіг даного процесу за рівнянням реакції першого порядку. За прямими залежностями було визначено коефіцієнти кореляції прямих (R_d) та ефективні константи швидкості руйнування бактерій (k_d). За величинами k_d та ступенями інактивації бактерій можна порівняти ефективність знезараження води в умовах кавітації в залежності від природи барботованого газу та визначити в атмосфері якого газу найактивніше відбувається даний процес. Таким чином, встановлено, що в процесі руйнування бактерій роду *Bacillus* найбільш ефективною в кавітаційних умовах виявилась дія аргону ($k_d = 8,92 \pm 0,03$ с⁻¹; $R_d = 0,976$; ступінь руйнування клітин - 95,9 %).

I. Koval I., Falyk T. Ultrasonic treatment of cells of investigated morphological and physiological features // Problems of protection and rational exploitation. – 2016. – P. 92-95.

3-(2,4-ДИГІДРОКСИФЕНІЛ)-1H-ХРОМЕН-1-ОН ЯК ФЛЮОРЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДОФАМІНУ

Новіцька О.І., Бас Ю.П., Линник Р.П., Шабликін О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ptashkam@ukr.net

Катехоламіни – важливий клас фізіологічно активних сполук, які відіграють особливу роль у регулюванні біохімічних процесів. Важливим представником класу катехоламінів є дофамін, який в організмі людини виконує роль нейромедіатора, підвищує рухову активність, знижує гіпертонус м'язів, гальмує вироблення деяких гормонів гіпофіза. Як гормон дофамін впливає на серцево-судинну систему, здатний підвищувати артеріальний тиск, збільшувати частоту серцевих скорочень та підсилювати кровообіг у нирках.

В організмі здорової людини рівень дофаміну коливається у межах 65-500 мкг/добу у сечі та 10-100 нг/л у плазмі крові [1]. Відхилення від зазначеної норми може вказувати на патологічні процеси в організмі. Так, збільшення рівня дофаміну відбувається при травмах і опіках, значній крововтраті, сильних больових відчуттях, в стресових ситуаціях. Та головне, підвищений рівень гормону може свідчити про злоякісні пухлини нирок або симпатичної нервової системи – феохромоцитому або нейробластому. Зниження синтезу дофаміну в організмі може призвести до відчуття втоми, депресії та хвороби Паркінсона – неврологічного захворювання, що супроводжується розладом рухових функцій, скутістю м'язів і тремтінням кінцівок.

У клінічному аналізі визначення вмісту дофаміну входить в групу досліджень гормонів наднирників для оцінки патологій в організмі та виявлення дисфункцій симпатoadреналової системи. Флюоресцентний метод є одним з найчутливіших та доступних методів для визначення катехоламінів у біологічних рідинах. Флюориметричне визначення катехоламінів базується на утворенні продуктів їх окиснення – триоксиіндолів. Специфічність методу полягає у можливості визначити тільки ті діоксифеноли, які мають бічний ланцюг певної конфігурації. Інша група методів базується на зміні флюоресценції продуктів конденсації катехоламінів з етилендіаміном. Ці методи є менш специфічними, оскільки багато речовин катехолової структури можуть утворювати конденсати, що здатні до флюоресценції. За таких умов диференціація катехоламінів може здійснюватися або за рахунок їх здатності максимально окиснюватися при різних значеннях рН середовища, або за рахунок різниці в спектральних характеристиках продуктів окиснення. Зазвичай застосовують поєднання обох принципів, що ускладнює проведення аналізу. Тому пошук нових специфічних реагентів для визначення катехоламінів, зокрема і дофаміну, є актуальним завданням аналітичної хімії.

Останнім часом набувають широкого застосування як аналітичні реагенти похідні 1*H*-ізохромен-1-ону, які мають інтенсивну флюоресценцію і можуть використовуватись як флюоресцентні зонди. Раніше нами було досліджено [2] хіміко-аналітичні та спектральні властивості нового похідного 1*H*-хромен-1-ону (рис.1).

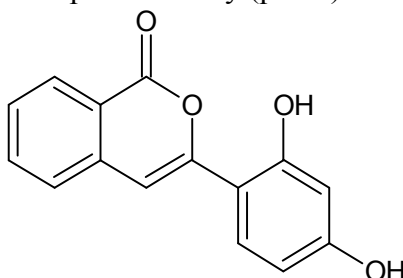


Рис. 1. 3-(2,4-дигідроксифеніл)-1*H*-хромен-1-он

Широкий спектр біологічної активності похідних 1*H*-ізохромен-1-ону зумовлює інтерес до вивчення його взаємодії з катехоламінами. Попередньо нами було встановлено, що продукт взаємодії цієї сполуки з дофаміном характеризується вищим квантовим виходом флюоресценції.

Тому метою даної роботи було дослідження взаємодії 3-(2,4-дигідроксифеніл)-1*H*-

хромен-1-ону з дофаміном для розробки методики флюорометричного його визначення.

Методом синхронної флюоресценції вивчено взаємодію 3-(2,4-дигідроксифеніл)-1*H*-хромен-1-ону з дофаміном у середовищі органічних розчинників різної природи, полярності, діелектричної проникності (C₂H₅OH, і-C₃H₇OH, C₂H₃N, ДМСО, ДМФА, H₂O), а також за різних значень рН. Встановлено, що інтенсивність флюоресценції розчинів реагенту та утвореного продукту залежать від природи розчинника і рН розчину. Так, максимальна інтенсивність випромінювання продукту реакції спостерігається у лужному середовищі, найвища інтенсивність свічення характерна для ізопропанольного або ацетонітрильного розчинів. Дослідження інтенсивності аналітичного сигналу від тривалості взаємодії свідчить, що для утворення продукту реакції необхідно щонайменше 15 хв. В оптимальних умовах взаємодії реагенту з дофаміном інтенсивність флюоресценції пропорційно зростає зі збільшенням концентрації дофаміну у розчині, що можна використати для розробки методики флюорометричного його визначення.

1. Норма в медицинской практике. Справочное пособие / под ред. А. В. Литвинова, – М.: МЕДпресс-информ. – 2004. – 145 с.

2. Бас Ю. П., Черепенко І. С., Линник Р. П., Запорожець О. А. Флуоресцентні властивості похідних 1*H*-ізохромен-1-ону // Тези доповідей на “Київській конференції з аналітичної хімії. Сучасні тенденції” (Київ, 18–22 жовтня 2016 р.) / Київський нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – К., 2016. – С. 37.

ВИЛУЧЕННЯ КУПРУМУ ІЗ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ ВІДХОДІВ У ПРИДАТНІЙ ДЛЯ ПОДАЛЬШОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ТА ВИКОРИСТАННЯ ФОРМІ

Яцков М.В., Корчик Н.М., Пророк О.А.

Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне,

Стічні води гальванічних виробництв містять іони важких металів, серед яких значна кількість припадає на іони купруму Cu²⁺, які скидаються не до кінця очищеними до міської каналізаційної мережі чи найближчої річки та водних об'єктів, а також забруднюють дренажні води і ґрунтовий покрив за місцем захоронення їх осадів.[1]

Таким чином, очищення стічних вод гальванічного виробництва повинно вирішувати, крім добування очищеної води, наступні завдання:

– утилізацію важких металів та виділення їх в індивідуальному вигляді чи у формі, придатній для подальшого використання/утилізації;

– рішення екологічних проблем, пов'язаних із захороненням шламів.

Для вибору способу і методу очищення розглянули основні властивості купруму і їх сполук, для яких властивий найбільш термодинамічний стійкий стан, а також відповідні способи їх переробки у готовий продукт, що наведені в таблиці 1 [2].

Таблиця 1 – Характеристика купруму і їх речовин - продуктів утилізації

рН переходу у нерозчинний стан	Формула і форма осаду гідроксисполуки	Мінерали в природі (аналоги продуктам утилізації)	Сполуки, що використовуються в народному господарстві і промисловості	Оптимальний продукт утилізації
7,4-9,1	Cu(OH) ₂ Суспензія ДР=2,2•10 ⁻²⁰	Ковеллін CuS, Азурит Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Оксид CuO, Гідроксокарбонат Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , Цитрат купруму Cu ₃ (C ₆ H ₈ O ₇) ₂	Гідроксокарбонат Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ ,

Так, із гідроксиду $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і гідроксокарбонату $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ можна отримати будь-які сполуки купруму залежно від необхідної сфери використання, при цьому гідроксид переходить у гідрокарбонат під впливом оксиду вуглецю повітря; цитрат використовується в народному господарстві та як компонент для виготовлення антикорозійних покриттів.[3]

Купрум в більшості випадків знаходиться у формі комплексних сполук, які добре розчинні в широкому діапазоні рН. Комплексоутворення впливає на вилучення компонентів з технологічних розчинів з метою їх знезаражування, утилізації і регенерації. Насамперед змінюється реакційна здатність іонів при комплексоутворенні.

Тому в даній роботі проведені дослідження умов вилучення цинку Cu у формі $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, що має найменшу розчинність і підлягає подальшій утилізації (переробці) для виготовлення хлорокисної купруму чи цитратного хелату купруму.

Запропонована технологія передбачає вилучення купруму з комплексних сполук, що включає попереднє регулювання рН та Eh ВТР, це забезпечує руйнування комплексних сполук Cu та дозволяє зменшити витрату реагенту для осадження, а також збільшити чистоту продукту. Процес включає:

- хімічні перетворення та початок появи частинок твердої фази;
- хімічні перетворення та утворення частинок твердої фази у всьому об'ємі осадження та співосадження.

Загальна схема утилізації зображена на рис 1.



Рис 1. Схема утилізації водних систем, що містять іон купруму Cu^{2+}

Для різних видів відпрацьованих технологічних розчинів встановлюються оптимальні параметри на підставі фізико-хімічних досліджень, що включають:

- криві потенціометричного титрування;
- витрати реагенту;
- кінетичні криві осадження (криві розгону), що дозволяє визначити час перебування реагентів в реакторах для ідентифікації моменту, закінчення процесу утворення та розділення зависі.

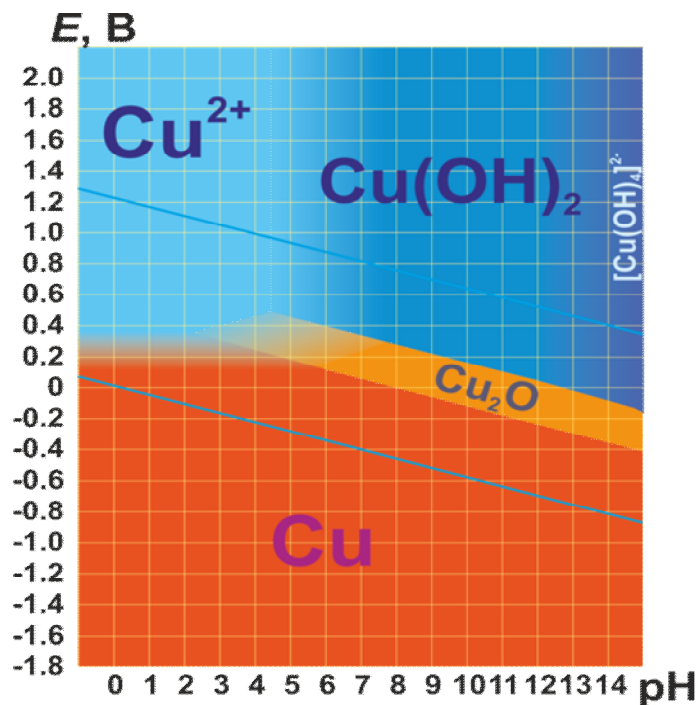


Рис 2. Діаграма Пурбе для осадження купруму із розчинів

Оскільки, великий надлишок реагенту не є досить доцільним, тому для забезпечення ефективного вилучення доцільним буде отримання основної солі складу $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, головним параметром вилучення якої є співвідношення $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ в реакційній суміші, що досягається прямим одночасним внесенням розчину луку із карбонатом.

В процесі обробки відбуваються екзотермічні реакції, в результаті яких температура сягає $40 - 50^\circ\text{C}$, що дозволяє добувати осад потрібної консистенції (легко знімається з фільтрувальної перегородки). Згідно проведених досліджень оптимальним діапазоном є $\text{pH} = 8-10$ і $E_h = 0,4-1,2$.

Хімізм процесу:

1) Осадження осаду заданого складу сумішшю KOH і K_2CO_3 при $\text{pH} 9-10$ яке руйнує хелатні і лігандні кокомплекси купруму (ЕДТА і етанолдіаміну) і висаджує купрум у формі гідроксокарбонату:

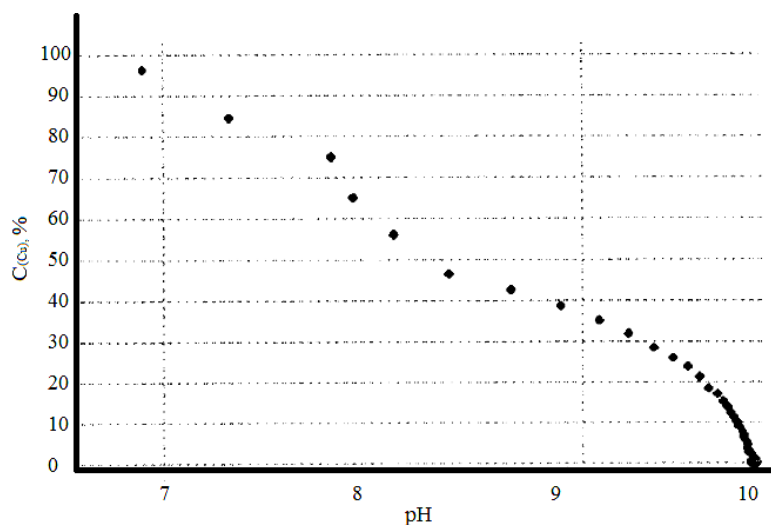
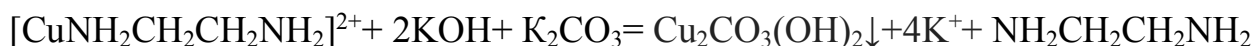
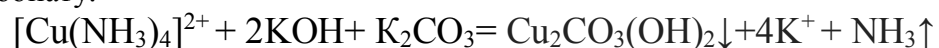
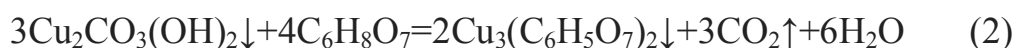


Рис 3. Вміст іонів купруму Cu^{2+} в розчині при обробці під час додавання суміші реагентів K_2CO_3 і KOH для осадження Cu^{2+} із комплексу ЕДТА

Подачу реагентів здійснюють в три етапи, що дозволяє зменшити перенасичення розчину за купрумом і забезпечити сприятливі умови для утворення твердої фази в метастабільній області. В результаті утворюються більш крупні частинки твердої фази, що також обумовлює зменшення вмісту домішок, здатних адсорбуватись на їх поверхні. Таким чином, забезпечуються умови для підвищення виходу продукту і зниження ступеня його забруднення, із утворенням пористого добре фільтруючого осаду.

2) На другому етапі після відділення осаду його обробляють лимонною кислотою чи соляною кислотою для отримання готового продукту переробки у вигляді осаду малорозчинного хелатного цитрату купруму (1-2), який розчиняється при додаванні 3-заміщеного цитрату амонію, забарвлюючись у смарагдово-зелений колір (3) :



Таким чином, встановлена можливість вилучення купруму із висококонцентрованих суспензій (осади після реагентної обробки, шлами з гальванічних ванн, відпрацьованих електролітів цинкування і продуктів реекстракції) гальванічного виробництва із застосуванням суміші реагентів із отриманням осадів заданого складу, придатних для подальшої утилізації чи отримання готової для використання продукції, що може бути завершальною стадією гальванічного виробництва і забезпечує повне вилучення купруму.

1. *Plyatsuk, L. and Melnik, A.* (2008), "Analysis of electroplating wastewater treatment in Ukraine", Transactions of Sumy State University, no.2, pp. 116120.

2. Химическая энциклопедия : В 5 т. / Гл. ред. Кнунянц И.Л. [до 1992 г.], Зефирова Н.С. [с 1995 г.]. — М. : Сов. энцикл.

3. *Бесков В.С., Сафронов В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. (рос.). — С. 472. — Москва : Химия, 1999.

4. *Кнунянц И.Л.* Большая Рос. энцикл., 1988-1998.

5. *Живовиццев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. Москва : Издательство «Наука», 1975.

6. *Семенов А.А.* Очерки по химии природных соединений. 2000, 664 с.

ЗАКОНОМІРНОСТІ МІЖФАЗОВОГО РОЗПОДІЛУ ДЕЯКИХ АЛКАЛОЇДІВ У ВОДНО-МІЦЕЛЯРНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ TRITON X-100

Сокирко О.В., Лелюшок С.О.

¹Київський Національний Університет ім. Тараса Шевченка, sokyrko.olena@gmail.com

Алкалоїди – особлива група нітрогеновмісних органічних речовин, що мають високу біологічну активність, завдяки якій мають сильний вплив на організм навіть у невеликих кількостях [1]. Оскільки зазвичай вміст алкалоїдів у об'єктах дослідження зазвичай є незначним, методи кількісного аналізу потребують високої чутливості, попереднього концентрування або вилучення цільового мікрокомпоненту. Альтернативою класичному методу концентрування – рідин-рідинній екстракції є вилучення аналіту в міцелярну фазу поверхнево-активної речовини (ПАР). Метод міцелярної екстракції нейонними ПАР (НПАР) («cloud-point extraction», CPE) ґрунтується на розділенні гомогенного розчину НПАР на дві ізотропні фази при температурі помутніння. При цьому цільовий мікрокомпонент у незарядженій формі переходить у фазу НПАР [2].

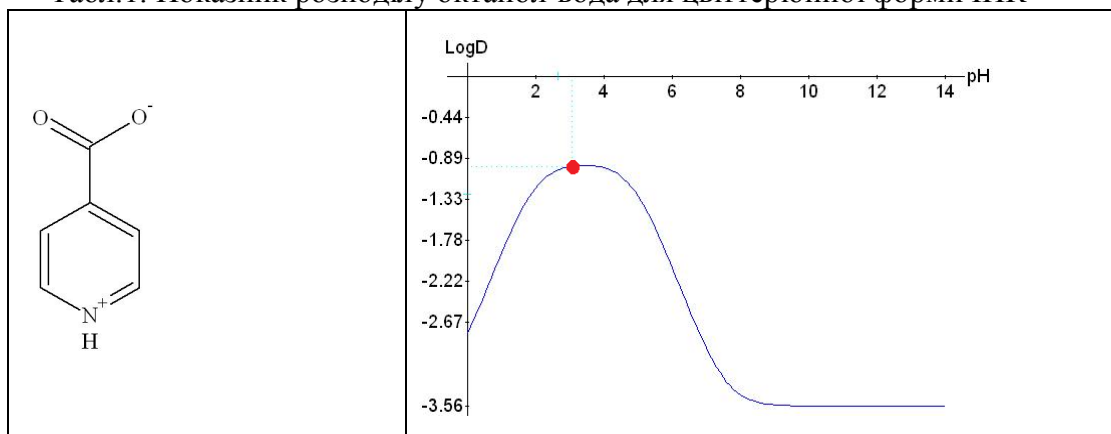
У даній роботі було досліджено вплив кислотності середовища, концентрації НПАР та субстрату на параметри фазового розподілу алкалоїдів різних груп: кофеїн-бензоату (КБ),

ізонікотинової кислоти (ІНК), хініну та хінідину, у водно-міцелярній системі на основі Triton X-100. Дані було отримано методами вискоєфективної рідинної хроматографії, рН-метричного титрування та спектроскопії в ультрафіолетовій-видимій області для кофеїн-бензоату, ізонікотинової кислоти та хініну й хінідину відповідно.

Дослідження закономірностей міжфазового розподілу кофеїн-бензоату показали, що максимального ступеня вилучення КБ в фазу НПАР досягається за рН 1, за концентрації Triton X-100 4-5%, концентрації КБ $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що зумовлено утворенням максимальної кількості трикомпонентного, гідрофобного асоціату кофеїн-НПАР-бензойна кислота за таких умов.

Для ІНК оптимальними умовами вилучення, за яких ІНК переважно знаходиться у вигляді гідрофобної цвіттеріонної форми в розчині, є рН 3, концентрація Triton X-100 2-3,5%, ІНК – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Табл.1. Показник розподілу октанол-вода для цвіттеріонної форми ІНК



Отримані закономірності міжфазового розподілу хініну та хінідину в системі вода-НПАР показали, що найбільший ступінь вилучення обох стереоізомерів у міцелярну фазу Triton X-100 можна досягти при рН 10, оскільки за даних умов молекули і хініну, і хінідину існують у вигляді молекулярних незаряджених форм та характеризуються максимальною гідрофобністю. За концентрацій НПАР 2%, хінідину $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л спостерігається практично повне вилучення хінідину у фазу-колектор ($R > 99\%$) (рис.1). Для хініну спостерігається аналогічна залежність.

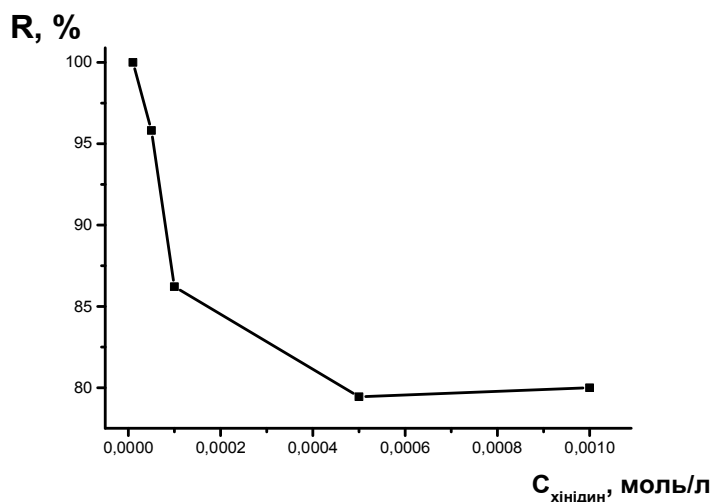


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення від концентрації хінідину для міцелярної екстракції 2% TritonX 100 при рН 10.

Отримані дані щодо міцелярно-екстракційного розподілу алкалоїдів дозволяють розробити рекомендації по створенню методик визначення алкалоїдів з попереднім концентруванням в міцелярній фазі НПАР.

Так, для аналізу ІНК, хініну та хінідину доцільно використовувати малі об'єми проб або проби з невеликим вмістом визначуваного алкалоїду. Для вилучення ізонікотинової кислоти доцільно використовувати НПАР концентрації 2-3,5%, рН=3, а для вилучення хініну й хінідину з розчинів із малим вмістом субстрату рекомендовано використовувати розведені розчини НПАР – $C_{\text{НПАР}} < 2\%$, рН=10.

1. Орехов А. П., Химия алкалоидов. — Изд. 2. — М.: АН СССР, 1955. ; Manfred Hesse. Alkaloids. Nature's Curse or Blessing. — Wiley-VCH, 2002. — С. 224.

2. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Бурмистрова А.А.. Экстракционное концентрирование органических аналитических форм системами на основе ПАВ. — Материал Всероссийской рабочей химической конференции “Бутлеровское наследие-2011”.

ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИБІОТИКІВ НІТРОФУРАНОВОГО РЯДУ В МЕДІ

Терещенко О.В.¹, Бохан Ю.В.¹, Денисенко Є.П.²

¹Кіровоградський державний педагогічний університет ім. Володимира Винниченка,

²Випробувальна лабораторія ФОП Кошлатого Я.А., khimiyap@mail.ua

Відкриття протимікробних засобів у ХХ ст. сприяло зниженню смертності від інфекційних хвороб серед людей. Ветеринарна галузь стала активно впроваджувати протимікробні засоби у тваринництві як лікувальні та профілактичні засоби. Препарати з антимікробними властивостями, які були використані в лікуванні, можуть зберігатися в харчових продуктах із тваринної сировини. Тому важливою є проблема скринінгового виявлення в ній антимікробних залишків. Дослідження продуктів харчування тваринного походження на наявність антибіотиків почалося незабаром після введення антибактеріальної терапії у ветеринарній медицині [1].

Забруднення продуктів харчування токсичними промисловими викидами та речовинами що застосовуються в сучасних сільськогосподарських технологіях, створюють реальну загрозу здоров'ю людей. В країнах ЄС та США це спричинило до підвищення вимог у контролі за вмістом в сировині та продуктах тваринного походження потенційно небезпечних речовин. Максимально допустимі рівні (МДР) вмісту цих речовин періодично переглядаються і мають тенденцію до пониження. Ставлення держави до якості та безпечності продуктів харчування, є важливим показником розвитку суспільства, тому на контрольні заходи в країнах ЄС щорічно витрачаються значні кошти. Особливу увагу ці країни приділяють контролю якості і безпеки продуктів та сировини, що поступають з країн, законодавство яких не повністю відповідає нормам щодо безпеки продукції, діючим у ЄС.

Антибіотики складають групу органічних сполук, що мають широкий спектр функціональних груп, які впливають на їх хімічні властивості, характеризуються гідрофобністю, їх розчинність у воді інколи перевищує 1г/л. Тобто окремі антибіотики здатні легко поширюватись і накопичуватись у середовищі [2].

Для встановлення норм вмісту антибіотиків у продуктах, а саме у меді натуральному квітковому, є декілька проблем. Перш за все, спектр антибіотиків, які використовуються у бджільництві, є широким та лабільним. Крім того, у багатьох випадках антибіотики піддаються метаболізму або взаємодії з іншими речовинами. Так, більшість із них після споживання бджолами окиснюються, гідролізуються або піддаються глюкуронуванню, зв'язуванню з гліцином або сульфуванню. Такі метаболіти часто більш токсичні, ніж вихідні сполуки. Наприклад, нітрофурани швидко перетворюються в токсичні метаболіти і залишаються стабільними протягом тривалих періодів [3].

По-друге, часто антибіотики знаходяться в продуктах у дуже малій кількості, й у різних країнах існують різні норми, а також для багатьох продуктів не існує встановленого максимального рівня залишків. Антибіотики містять значну кількість двовалентних і тривалентних катіонів, що утворюють комплекси з деякими антибактеріальними засобами, збільшуючи їх накопичення в різних тканинах.

У країнах ЄС допустимий вміст залишкових кількостей антибіотиків у меді регламентовано максимально допустимими рівнями (МДР). Мед, як і інші продукти бджільництва вважається індикатором екологічного стану довкілля, тому в Україні є обов'язковим контроль на дотримання МДР в ньому залишків таких небезпечних речовин, як радіонукліди, токсичні елементи, пестициди, інсектициди та акарициди. Згідно ДСТУ 4497-2005 р, в меді неприпустима наявність антибіотиків тетрацикліну і стрептоміцину, а допустимими є наявність левоміцетину з концентрацією не більше 0,3 мкг/кг, нітрофуранів (АОЗ) - не більше 0,6 мкг/кг, нітрофуранів (АМОЗ) - не більше 0,6 мкг/кг.

Для визначення вмісту антибіотиків в меді в лабораторіях України застосовують оптичні, електрохімічні, хроматографічні і найчастіше комбіновані методи аналізу. Так само застосовуються імунологічні та мікробіологічні тест-методи [4].

Результати досліджень показали, що мас-спектрометрія в тандемі з рідинною хроматографією дозволяє визначити масу молекули, її бруто-формулу, хроматографія при цьому дозволяє виконати аналіз суміші за рахунок розділення компонентів під час потрапляння на детектуючий мас-спектрометр. При наявності баз даних дозволяє легко ідентифікувати компоненти суміші та самі сполуки.

Метод рідинної хроматомас-спектрометрії на сьогоднішній день є єдиним підтверджуючим (арбітражним) методом, який дозволяє забезпечити одночасно високу чутливість, достовірність та відтворюваність результатів.

Для достовірної оцінки методу рідинної хроматомас-спектрометрії в порівнянні з імуоферментними методами були проведені дослідження виявлення антибіотиків групи нітрофуранових похідних в натуральному меді (Таблиці 1). Порівняльний аналіз був зроблений на основі атестованих контрольних зразків меду натурального. Зразки, які використовувались для порівняльного аналізу, були взяті з програми міжлабораторних порівняльних випробувань FAPAS на залишки ветеринарних препаратів в меді (FAPAS - підрозділ Агентства по дослідженню харчових продуктів та навколишнього середовища Великої Британії (FERA)).

Таблиця 1. Вміст нітрофуранових похідних (мкг/кг) в зразках меду, виявлений із застосуванням методів ІФА/ELISA та PX/MC/MC (LC/MS/MS)

№№ зразків	Виявлений вміст нітрофурану ІФА/ELISA	вміст АОЗ	Виявлений вміст нітрофурану PX/MC/MC (LC/MS/MS)	Достовірне значення атестованого зразку за програмою FAPAS
2-5	<0,2		<0,1	<0,1
3-5	>0,8		3,94	3,97
4-5	0,387		0,423	0,427
5-5	>0,8		1,62	1,64
6-5	0,254		0,167	0,163
3.01	0,21		<0,1	<0,1

Проведенні дослідження показали, контроль антибактеріальних препаратів у меді є актуальною проблемою, оскільки ці препарати широко використовують в бджільництві України та світу. Для визначення вмісту нітрофуранових похідних, пропонуємо використовувати метод рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням PX/MC/MC(LC/MS/MS), оскільки одержані результати є достовірними и правильними.

1. Буценко Л.М. Технології мікробного синтезу лікарських засобів / Л.М. Буценко, Ю.М. Пенчук, Т.П. Пирог. – К.: НУХТ, 2009. – 154 с.
2. Antibiotic resistance in swine-manure-impacted environments / J. Chee-Sanford, S. Maxwell, K. Tsau [et al.] // Antimicrobial Resistance in the Environment – WileyBlackwell, 1st ed., 2012. – P. 203-223.
3. Broad specificity indirect competitive immunoassay for determination of nitrofurans in animal feeds / J. Li, J. Liu, H.C. Zhang [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Vol. 678, № 1. – P. 1-6.
4. А. Пономарев. Контроль качества меда в мировом пчеловодстве. (<http://www.fdl.co.uk>).

ХІМІКО-ЕКОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НА ҐРУНТИ УРАНОВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Шипуліна А.В.

Донецький національний медичний університет (м. Кропивницький)

При видобутку уранових руд спостерігається значний хіміко-екологічний вплив на ґрунтовий покрив навколишньої території. Величезна площа угідь знаходиться під териконами. Вони містять різноманітні елементи, в тому числі і шкідливі. Саме тут спостерігається найбільше пилове забруднення ґрунту. Значна частина пилу переноситься на великі відстані, що значно збільшує радіус поширення забруднюючих речовин. Води атмосферних опадів, що стікають з поверхні відвалів профільтровуються через товщу порід, забруднюються та засмічуються і, в свою чергу, забруднюють та засмічують ґрунти. Таке забруднення значно погіршує якість ґрунтів.

Детально були проаналізовані статистичні дані (надані Інгульською шахтою) геохімічного забруднення ґрунтів м. Кропивницького. Слід відмітити, що в місті є території, які віднесено за шкалою оцінки сумарного забруднення ґрунтів важкими металами до категорій “помірно небезпечні” (Балашівка, р-н Критого ринку, Арнаутово, Масляниківка, сел. Гірниче) і “небезпечні” (Завадівка, Суха Балка, центральна частина міста). В межах цих територій спостерігається підвищена концентрація таких елементів, як Pb, Zn, As, Cu, Cd, Cr. Співставлення картосхем концентрації радону в районі міста і геохімічного забруднення, дозволило виявити закономірність: зони найбільшого геохімічного забруднення і найбільшої концентрації радону співпадають. Це дозволяє зробити гіпотетичне припущення, що основне геохімічне забруднення відбувається внаслідок природних процесів підйому та розпаду радону. Так як видобуток урану призводить до збільшення зон тріщинуватості кристалічних порід, а відповідно і до збільшення еманції радону, то й найбільше геохімічне забруднення спостерігається в районах розташування шахт (Суха Балка, Завадівка).

Отже, на територіях колишніх ділянок видобутку урану методом підземного вилуговування спостерігається значне хімічне та радіоактивне забруднення ґрунтів. Окреслити зону впливу уранових шахт на ґрунти важко. Потрібно враховувати такі процеси, як вторинне вітрове перенесення рудного пилу, міграцію радіонуклідів завдяки атмосферним опадам, тощо.

РЕЦЕПТУРИ НА ОСНОВІ ДИПЕРОКСІАДИПІНОВОЇ (ДИПЕРОКСІАЗЕЛАЇНОВОЇ) КИСЛОТИ ДЛЯ ДЕЗІНФЕКЦІЇ І ДЕГАЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ ХІМІЧНИХ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Шевцова О.О.

Харківський національний аграрний університет ім.В.В.Докучаєва

В роботі на підставі теоретичних і експериментальних розробок запропонований приблизний склад композиції на основі дипероксіадипінової ДПАК (ДПАзК). Ця рецептура з великою імовірністю, на нашу думку, буде відповідати оптимальним вимогам, пред'явленим до дегазаційних і дезінфекційних розчинів. Як основний критерій під час вибору вихідного прототипу, крім ефективності процесу обрана екологічна безпека рецептури, що використовується, тобто нешкідливість наслідків її використання для людини, навколишнього середовища й устаткування.

Механізм одержання запропонованої рецептури:

1 етап. Приготування водного розчину ДПАК необхідної концентрації змішуванням розчинів ДПАК, перекису водню й аделаїнової кислоти.

2 етап. Додавання агентів, які поліпшують властивості ДПАК. Як агенти використовувалися аліфатичні спирти $C_2 - C_8$ і ефіри, отримані з $C_2 - C_8$ аліфатичної кислоти і $C_2 - C_8$ аліфатичного спирту, такі як етилацетат, пропилацетат, амілацетат, ізоамілацетат, етилпропіонат, бутилпропіонат, ізоамілпропіонат, етилбутират, ізоамілбутират, етилвалеріат, етилгексанат, амілгексанат, ізоамілгексанат, етиленантоат, етилкаприлат, амілкаприлат, ізоамілкаприлат. Крім цих агентів, композиція з поліпшеними властивостями може бути отримана введенням аніонної поверхнево активної речовини (ПАР). Як аніонні ПАР рекомендується застосовувати алкілсульфонати, алкілбензенсульфонати, солі сірчаної кислоти і вищих спиртів (алкілсульфати).

У табл.1 приведений склад рецептури для дезінфекції і дегазації токсичних хімічних та біологічних активних речовин на основі ДПАК. У разі потреби (знищення теплотривких спор і бактерій) допускається нагрівання композиції до $40 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ та обробка отриманим розчином відповідних об'єктів.

Перевагою запропонованої рецептури є значне збільшення ефекту дезінфекції та дегазації, який досягається за низькими концентраціями активного компонента і невисокими температурами. Із цього наведено кілька варіантів рецептури.

Приклад 1. Приготування стандартного розчину:

а) приготування водного розчину ДПАК:

95 г води додається до 5 г розчину ДПАК, що містить 4 % ваг. ДПАК кислоти, 16 % ваг. перекису водню і 15 % ваг. аделаїнової кислоти. Отримана суміш перемішується до одержання однорідного водного розчину. Таким чином, концентрація ДПАК у водному розчині дорівнює 2,000 ppm;

б) приготування стандартного розчину для стерилізації:

кожен стандартний розчин для стерилізації готується додаванням визначеної кількості кожного з агентів, які поліпшують стерилізаційні властивості ДПАК, до водного розчину ДПАК, приготовленого відповідно до п. а) і суміш перемішується.

Метод дослідження сили стерилізації

100 мл стандартного розчину для стерилізації поміщується в колбу Ерлінмейєра і витримується при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 мл розчину із спорами бактерій поміщується туди ж і витримується 10 с, 20 с, 30 с, 60 с, 120 с. Потім кожен зразок переноситься в 9 мл інактивуючого агента, що містить інактивуючі речовини, сульфат натрію, що припиняє активність стерилізації ДПАК. Далі кількість бактерій, що вижили, у кожному зразку вибірково підраховується за методом змішування-розведення культури на тарілці з використанням середовища з агару картопляної декстрази, а параметр D (час (хв)), необхідний для зменшення кількості бактерій в 10 разів, визначається як стандартна

Таблиця.1.

Склад рецептури на основі ДПАК

№ з/п	Назва компонента рецептури	Концентрація компонента, ppm	Параметр D
1.	ДПАК	1,000 – 4,000	–
2.	Адипінова кислота	2,000 – 30,000	–
3.	Перекис водню	1,500 – 30,000	–
Аліфатичні спирти та ефіри на їх основі			
4.	Амілкаприлат	4,000	59
5.	Амілацетат	4,000	1,80
6.	Амілкаприлат	4,000	1,71
7.	Ізопропиловий спирт	4,000	1,96
8.	n-Гексанол	4,000	1,03
9.	n-Гептанол	4,000	1,17
10.	Амілацетат	9,000	1,22
11.	Етилацетат	9,000	1,88
12.	Ізоамілацетат	9,000	1,41
13.	n-Гептанол	9,000	1,17
14.	n-Гексанол	9,000	0,78
АНІОННІ ПАР			
15.	n-Гептанол натрій-2-дигексилсульфоксинат	1,500 0,1	0,15
16.	n-Гептанол натрій-1-додекансульфонат	1,500 0,1	0,30
17.	n-Гептанол натрій-1-додекансульфонат	1,500 0,15	0,08
18.	n-Гептанол натрій-додецилбензилсульфонат	1,500 0,15	0,08
19.	4-Феніл-1-бутанол натрій-додецилбензилсульфонат	1,500 0,2	0,28
20.	4-Феніл-1-бутанол натрій-2-дигексилсульфоксинат	1,500 0,2	0,15
21.	4-Феніл-1-бутанол натрій-2-дигексилсульфоксинат	1,500 0,4	0,08

Примітка: Параметр D – час (хв), необхідний для зменшення кількості бактерій у 10 разів.

стерилізаційна здатність. Зі збільшенням стерилізаційної здатності, значення параметру D зменшується.

Приклад 2

а) приготування водного розчину ДПАК:

98,5 г води додається до 1,5 г стандартного розчину ДПАК, який містить 10 % ваг. ДПАК, 17 % ваг. перекису водню і 20 % ваг. аделаїнової кислоти; отримана суміш перемішується до одержання однорідного розчину. Концентрація ДПАК в цьому водному розчині – 1,500 ppm;

б) приготування стандартного розчину для стерилізації.

Запропонована рецептура для знешкодження після експериментального опробування на реальних хімічних і біологічних агентах або їхніх аналогах може бути рекомендована для практичного використання як альтернативний варіант штатним рецептурам спеціальної обробки.

ЭКСТРАКЦИЯ СЕКНИДАЗОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Шовковая О. В., Клименко Л. Ю., Шовковая З. В.

Национальный фармацевтический университет

lina_klimenko@nuph.edu.ua

Производные 5-нитроимидазола представляют собой группу антипротозойных лекарственных средств, широко используемых для лечения инфекционных заболеваний, вызываемых трихомонадами, лямблиями, лейшманиями, амебами и пр., а также в комплексной терапии язвы желудка и двенадцатиперстной кишки, связанной с *Helicobacter pylori*. Секнидазол – лекарственный препарат из группы 5-нитроимидазолов, характеризующийся длительным периодом полувыведения из организма [1, 2].

Для определения секнидазола в биологических жидкостях широко используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, обеспечивающий высокую селективность и чувствительность анализа [3, 4].

Выбор процедуры пробоподготовки биологических жидкостей оказывает ключевое влияние на параметры биоаналитической методики. Основным этапом пробоподготовки биологических объектов для последующего определения в них целевых веществ является экстракция аналита из водной среды органическими растворителями.

Целью нашей работы является изучение процесса экстракции секнидазола из водных растворов амфифильными растворителями для последующей разработки методик пробоподготовки крови и мочи.

В эксперименте использовали секнидазол фармакопейной чистоты, из которого готовили растворы с концентрацией 20, 40, 80 и 140 мкг/мл в воде, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворе кислоты хлористоводородной, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворе натрия гидроксида.

Экстракцию секнидазола из 10,00 мл приготовленных растворов проводили двукратно 10,00 мл ацетонитрила, изопропанола или этанола. К смеси после настаивания добавляли постепенно аммония сульфат при перемешивании до прекращения его растворения. Собирали верхний органический слой и фильтровали через бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия, смоченный соответствующим органическим растворителем, в мерную колбу на 25,0 мл и доводили этим же растворителем до метки. В двух аликвотах полученного раствора по 10,00 мл проводили количественное определение секнидазола методом УФ-спектрофотометрии – экстракт упаривали и растворяли сухой остаток в 10,00 мл 0,1 моль/л раствора кислоты хлористоводородной или 10,00 мл 96% этанола; оптическую плотность полученных растворов измеряли при 277 нм или 310 нм соответственно, используя соответствующие растворители в качестве компенсационных растворов.

Все измерения проводили на однолучевом УФ/ВИД-спектрофотометре SPEKOL®1500 (Analytik Jena AG, Germany).

Экстракцию секнидазола из водных растворов проводили амфифильными растворителями с последующим отделением органического слоя в условиях насыщения водной фазы аммония сульфатом при pH среды ≈ 7 , 2, 5, 12 и 9, что соответствует величинам, наиболее часто используемым для изолирования аналитов из биожидкостей в судебной токсикологии. Для создания pH среды использовали кислоту и щелочь вместо буферных растворов с целью моделирования реальных условий пробоподготовки.

Наиболее эффективным экстрагентом для секнидазола является ацетонитрил при pH ≈ 7 (96%) и pH ≈ 9 (90%).

1. Brook I. Spectrum and treatment of anaerobic infections // J. Infect. Chemother. – 2016. – V. 22 (1). – P. 1 – 13.

2. Gillis J. C., Wiseman L. R. Secnidazole. A review of its antimicrobial activity, pharmacokinetic properties and therapeutic use in the management of protozoal infections and

bacterial vaginosis // *Drugs*. – 1996. – V. 51 (4). – P. 621 – 638.

3. *Li X., Sun J., Wang G., Zheng Y., Yan B., Xie H., Gu Y., Ren H.* Determination of secnidazole in human plasma by high-performance liquid chromatography with UV detection and its application to the bioequivalence studies // *Biomed. Chromatogr.* – 2007. – V. 21 (3). – P. 304 – 309.

4. *Ravi S. K., Naidu M. U., Sekhar E. C., Rao T. R., Shobha J. C., Rani P. U., Surya K. J.* Rapid and selective analysis of secnidazole in human plasma using high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection // *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* – 1997. – V. 691 (1). – P. 208 – 211.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТІВ 2-БРОМО-N,N-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ

Шульга В. П., Погребняк О. С.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

pogrebniak-oleg@ukr.net

Бром належить до широко розповсюджених у природі елементів. В об'єктах довкілля, зокрема природній воді, він міститься переважно у формі бромідів лужних і лужноземельних елементів. При знезараженні природної води, наприклад, шляхом озонування і хлорування броміди окиснюються до більш токсичних броматів. Бромати калію і кальцію використовуються також як харчові добавки (*E924a* і *E924b* відповідно) для покращення якості муки, хліба, рибних продуктів, їх також додають до ячменю, що йде на виготовлення солоду і пива, але а останні десятиріччя застосування цих харчових добавок заборонено. Це зумовлено тим, що в експериментах на тваринах доведено високу канцерогенність броматів. Міжнародною асоціацією дослідження раку KBrO_3 внесений до *групи 2b* – хімічні речовини, що, можуть бути канцерогенними для людини.

Більшість методів визначення броматів базуються на окисно-відновних реакціях, але вони малочутливі та мають низьку вибірковість щодо окисників, відновників тощо. Для знаходження вмісту броматів запропоновано також ряд кінетичних методик, вони хоч і більш чутливі, але недостатньо точні, трудомісткі та здебільшого довготривалі.

Отже, однією з актуальних задач сучасної аналітичної хімії є розробка чутливих, вибіркових і експресних методів контролю вмісту броматів у харчових продуктах, стічних водах, а також у водопровідній воді, яку отримують шляхом знезараження природних вод з високим вмістом бромідів.

Відомо [1, 2], що N,N-діетиланілін (ДЕА) в кислому середовищі окислюється бромід-броматною сумішшю з утворенням 4-бromo-N,N-діетиланіліну, що покладено в основу спектрофотометричного визначення бромату. Одним з недоліків цієї методики є те, що в результаті реакції утворюються ряд побічних продуктів бромовання ДЕА, що знижує чутливість визначення аналіту. Також виміри оптичної густини здійснюють при 226 нм, а це приводить до того, що ряд речовин, зокрема нітрати, будуть заважати визначенню броматів, оскільки вони мають власне сильне світлопоглинання при 226 нм [3].

Метою нашої роботи було використати 2-бromo-N,N-діетиланілін для визначення броматів спектрофотометричним методом для усунення зазначених недоліків.

На основі проведених досліджень запропоновано нову, просту у виконанні й експресну методику спектрофотометричного визначення броматів. Методика базується на реакції бромату і 2-бromo-N,N-діетиланіліну в присутності надлишку KBr у середовищі сульфатної кислоти та фотометруванні продукту бромовання при 240 нм. Діапазон визначення становить 0,15–1,20 мг/дм³. Межа виявлення бромату (за 3s-критерієм) дорівнює 0,12 мг/дм³. Описано вплив на визначення заважаючих іонів. Точність спектрофотометричного методу було перевірено на модельних розчинах методом стандартних добавок. Відносна похибка не перевищує 0,1. Результати апробації розробленої методики на водах різних категорій

свідчать про перспективність її застосування для визначення $\geq 0,15$ мг/дм³ броматів у стічних водах підприємств, на яких виробляються або застосовуються бромати.

1. Запорожець О. А., Погребняк О. С., Візир М. М. Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – 4, № 1. – С. 48–55.

2. Запорожець О. А., Погребняк О. С., Визир Н. Н. Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов N,N-диэтиланилином // Журн. аналит. химии. – 2012. – 67, № 8. – С. 770–776.

3. Уильямс У. Дж. Определение анионов. Пер. с англ. С. У. Крейнгольда, Л. А. Деминой, В. Н. Антонова. – М.: Химия, 1982. – С. 128.

СТІЧНІ ВОДИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ЯК КОНЦЕНТРОВАНІ ВОДНІ СИСТЕМИ

Яцков М.В.¹, Корчик Н.М.¹, Кирилюк С.В.²

¹Національний університет водного господарства та природокористування

²Технічний коледж національного університету водного господарства та природокористування, svetik_belik@mail.ru

У зв'язку зі зменшенням виробничої діяльності в Україні, а також порушення технологічних норм виробництва та екологічного нагляду, стало наслідком збільшення концентрації стічних вод при зменшенні їх об'єму.

Результати проведених у роботі аналітичних досліджень показали, що для стічних вод гальванічного виробництва середнє значення концентрації йонів у стічних водах, складає біля 0,02 моль/дм³, але вже при практичних дослідженнях та при апробації результатів досліджень було виявлено, що дані значення в реальності більші приблизно у 5 разів, наприклад за основним компонентом йону Хрому за розрахунковими даними початкова концентрація 15мг/ дм³ тоді як реальне значення не менше 125 мг/дм³, для йонів Цинку з 11 мг/ дм³ теоретичних зростає до 95 мг/дм³ практичних. Наведені дані свідчать про те, що стічні води гальванічного виробництва слід розглядати як концентровані водні системи.

Для неконцентрованих водних систем визначення основних технологічних параметрів: витрати реагентів, швидкості реакції, як правило не представляє труднощів. Задача ускладнюється при розгляді концентрованих водних систем, в зв'язку з посиленням усіх форм взаємодій у розчині (йон-йон, йон-диполь, диполь-диполь) комплексоутворення.

Оскільки стічні води гальванічного виробництва з концентрацією компонентів ($m \approx 0,02$ моль/дм³), що відповідає граничному закону Дебая-Гюккеля, можна вважати розведеними водними системами електролітів, коли вид йон-йонної взаємодії, в основному, є електростатичним. У разі збільшення концентрації йонів ($m \approx 0,02$ моль/дм³), у результаті перекриття їхніх гідратних оболонок, слід урахувувати йон-дипольні взаємодії. Неелектростатичні взаємодії обов'язково слід розглядати за умови утворення асоціатів, комплексних йонів і недисоційованих молекул. Сукупність взаємодій у водних системах приблизно вираховують шляхом використання замість концентрації йонів їхньої активності [1, 5].

Зміст вищевказаного, практично полягає у встановленні відхилення експериментальних знайдених активностей від відповідних концентрацій.

Якщо Z_+ і Z_- – заряди йонів, то за умовою електронейтральності розчину:

$$\nu^+ z_+ + \nu^- z_- = 0 \quad (1.1)$$

Мольна вагова концентрація: $m_+ = \nu^+ m_+ ; m_- = \nu^- m_-$.

Коефіцієнти активності йонів дорівнюють:

$$\gamma_+ = \frac{Q_+}{m_+} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-} \quad (1.2)$$

Середній коефіцієнт активності:

$$\gamma_{\pm}^+ = (\gamma_+^{v^+} \cdot \gamma_-^{v^-})^{\frac{1}{V}}, \text{ де } V = V^+ + V^- \quad (1.3)$$

$$\text{Середня активність йонів: } a_{\pm}^+ = a^{\frac{1}{V}} = (a_+^{v^+} \cdot a_-^{v^-})^{\frac{1}{V}} \quad (1.4)$$

$$\text{Якщо представити, що: } a_{\pm}^+ = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ v_+ m \quad (1.5)$$

та аналогічний вираз для a_- , то отримаємо:

$$a_{\pm}^+ = Q \gamma_{\pm} m, \text{ де } Q = [(v^+)^{v^+} (v^-)^{v^-}]^{\frac{1}{V}} \quad (1.6)$$

Так, середня концентрація йонів стічних вод виражається добутком концентрації електроліту m на константи Q , яка характеризує розпад електроліту на йони: $m_{\pm} = Qm$ [2, 3, 4].

Характеристику стічних вод з точки зору середньої концентрації йонів представлено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Середня концентрація йонів концентрованих стічних вод після деяких операцій

Стічні води	Основні компоненти	m , моль/дм ³	Валентний тип	Q	m^{\pm} , моль/дм ³
Кислі металовмісні від операцій покриття: ніколевмісні	$NiSO_4$	1,23	2-2	1	1,23
	$NiCl_2$	0,34	2-1	4,5	1,55
купрумвмісні	$CuCO_4$	0,9	2-2	1	0,9
	H_2SO_4	0,6	1-2	4,5	2,49
станумовмісні	$SnSO_4$	0,3	2-2	1	0,3
	H_2SO_4	1,15	1-2	4,5	5,2
Відпрацьований розчин кислот	HNO_3	0,093	1-1	1	0,093
Відпрацьований розчин лугів	Na_2CO_3	0,12	1-2	4,50	0,54

З представленої таблиці 1 слідує, що найбільше значення концентрації йонів m^{\pm} складає у відпрацьованих розчинах кислот і становить 0,093 моль/дм³, найбільше значення m^{\pm} 5,2 моль/дм³ – у кислих металовмісних від операцій покриття (станумовмісні). Таким чином, зважаючи на високі значення m^{\pm} стічні води гальванічного виробництва слід розглядати як концентровані водні системи (концентровані розчини електролітів).

При теоретичному підході до концентрованих розчинів електролітів, у теорії для розрахунків внесено стільки поправочних коефіцієнтів, що результати їх обчислень втрачають свою фізичну сутність. Тому такі роботи не дозволяють описати всю сукупність властивостей водної системи стічних вод гальванічного виробництва. Тому для концентрованих розчинів, а саме концентрованих, багатокомпонентних стічних вод гальванічного виробництва основні параметри необхідно визначати експериментальним шляхом враховуючи уявлення про гідратацію йонів та їх дію на структуру водних систем.

1. *Нестер А.А.* Стічні води підприємств та їх очищення / А.А. Нестер, Н.М. Корчик, Б.А. Баран. — Хмельницьк: ХНУ, 2008. — 171 с.
2. *Миронова В.А.* Термодинамическая оптимизация химических процессов / В.А. Миронова // Химическая промышленность. — 1991. — №1. — С. 54—56.
3. *Никулин У.А.* Основы теории автоматического управления : частотные методы анализа и синтеза систем / У. А. Никулин. — СПб. : БХВ-Петербург, 2004. — 640 с.
4. Оценка размеров сольватной оболочки катионных аквакомплексов в растворах солей / *В.И. Бойко, М.А. Казарян, И.В. Шаманин, И.В. Ломов* // Известия ТПУ. — 2006. — №4. — С. 81—85.
5. Очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / *В.Г. Динкель, Ф.Б. Фрехен, М.С. Клявлин, Ю.Ю. Смирнов* // Нефтегазовое дело. — 2004. — С. 209—215.

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ МАГНІТНО-ЕЛЕКТРИЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СЕРЕДОВИЩ ВІД ФЕРУМВІСНИХ ДОМІШОК

Яцков М.В., Мисіна О.І.

Національний університет водного господарства та природокористування,

o.i.mysina@nuwm.edu.ua

На сучасному етапі захист навколишнього середовища постає як масштабна науково-технічна проблема, серед шляхів вирішення якої – розроблення нових менш вартісних, однак більш простих і продуктивних (порівняно із традиційними) технологій, процесів і апаратів для очищення промислових і технологічних середовищ, а також стічних вод, що важливо для практично всіх галузей господарства. Очищення робочих середовищ має вирішальний вплив не тільки на якість, але і на сортність продукції, що детермінує потребу ефективного очищення рідин і газів на різних стадіях технологічних процесів. Загалом у контексті підвищення вимог до якості продукції увиразнюється необхідність інтенсифікації методів очищення середовищ. В процесах хімічної технології ферумвісні домішки є одними з небажаних супутніх компонентів технологічних середовищ [1]. Проблему вилучення таких включень для підвищення якості продукції та продовження терміну роботи обладнання визнано актуальною для багатьох виробництв.

Традиційні на сучасному етапі методи очищення середовищ (фізико-хімічні, механічні, сорбційні, йонообмінні тощо) не завжди можна назвати оптимальними в аспектах низького за вартістю й екологічного вирішення питання очищення середовищ від високодисперсних ферумвісних домішок. Перспективними й економічно доцільними у практичному використанні є магнітні фільтри та сепаратори з високоградієнтними феромагнітними насадками, широко застосовувані для вирішення і виробничих, і екологічних проблем, зокрема очищення стічних вод, промислових конденсатів металургійних заводів, очищення питної води, очищення від радіоактивних металів тощо. Суттєвими перевагами магнітного методу осадження є висока швидкість фільтрування (порядку 1000 м/год) та можливість очищати рідкі середовища з температурою до 500⁰С. Питання розвитку високоградієнтного магнітного фільтрування плідно опрацьовували такі вчені: О. В. Сандуляк, В. І. Кармазін, І. М. Федоткін, М. В. Яцков, В. Л. Дахненко, В. І. Гаращенко, Н. І. Шепель, Б. А. Гусев, С. В. Горобець, Н. G. Neitmann тощо.

Подальше вдосконалення та підвищення ефективності роботи магнітних очисних пристроїв не можливе без розроблення нових принципів конструювання пристроїв, що містять високоградієнтні феромагнітні насадки з більшим значенням неоднорідностей. Слід зазначити, що феромагнітна фракція домішок, які знаходяться в рідких і газоподібних середовищах хімічної промисловості, є мікродомішковою, бо їхні розміри складають порядку мікронів і часток мікрона, а їхній масовий вміст не перевищує 10⁻⁸. Такі властивості домішок вимагають детального експериментально-теоретичного дослідження щодо визначення вмісту твердої фракції (λ) феромагнітного матеріалу в рідинах. Доцільним

постає також пошук шляхів інтенсифікації процесу магнітного очищення рідких і газоподібних середовищ від високодисперсної фази домішок.

Метою роботи є пошук шляхів удосконалення та інтенсифікації процесу очищення середовищ від ферумвмісних домішок у високоградієнтному магнітно-електричному полі.

При проходженні текучих середовищ, що містять ферумвмісні домішки, крізь прошарок намагніченої пористої насадки концентрація феруму у потоці, який фільтрується, зменшується за рахунок осадження феромагнітної фракції домішок. На основі експериментальних і досліджень, проведених на модельних та реальних середовищах, а також аналізу процесу магнітного осадження, обґрунтований висновок про експоненціальний механізм осадження ферумвмісних частинок з рідини та отримане рівняння магнітно-електричного очищення [2]:

$$\frac{\psi}{\lambda} = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha\chi\delta^2 H^{0,75} \gamma L}{\eta V_\phi d^2}\right), \quad \xi = -\frac{\alpha\chi\gamma\delta^2 H^{0,75} L}{\eta V_\phi d^2}, \quad (1)$$

де ξ - логарифмічний показник очищення; λ - частка активної (магнітно-сприйнятливої) фракції домішок; L - довжина насадки; δ - розмір домішкових частинок; χ - магнітна сприйнятливості частинок; γ - щільність упаковки гранул насадки; d - діаметр частинок; η - динамічна в'язкість середовища; H - напруженість зовнішнього магнітного поля; V_ϕ - швидкість фільтрування; α - коефіцієнт пропорційності.

З метою можливого використання магнітно-електричного методу очищення та ефективного вилучення домішок, нами запропонований ефективний спосіб визначення вмісту твердої фракції (λ) феромагнітного матеріалу в рідинах, завдяки якому досягається більш точне визначення вмісту феромагнітної фракції, а саме стає можливим визначення мінімального стабільного вмісту даної фракції. Частка твердої феромагнітної фракції домішок сполук феруму знаходиться за формулою [3]:

$$\lambda = \frac{\left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right)^2}{1 + \frac{C_2}{C_0} - 2 \frac{C_1}{C_0}} \quad \text{або} \quad \lambda = \frac{\psi_1^2}{2\psi_1 - \psi_2}, \quad (2)$$

де C_0 - концентрація твердої феромагнітної фракції перед насадкою; C_1 та C_2 - сукупна концентрація феромагнітної та неферомагнітної фракції домішок в очищуваному середовищі після насадки при L_1 і L_2 відповідно; ψ_1 та ψ_2 - ефективність знезалізнєння при L_1 і L_2 (при $L_2 = 2L_1$).

Для встановлення концентрації йонів феруму в досліджуваних розчинах оперували сульфосаліцилатним і роданідним колориметричними методами.

Розроблений метод визначення вмісту твердої фракції феромагнітного матеріалу можна пояснити за допомогою залежностей ефективності знезалізнєння перегрітої водяної пари, рідкого амоніаку та амоніачної води від довжини шару намагніченої насадки, наведених на рис. 1. Встановлено, що із збільшенням довжини (висоти) насадки L ефективність знезалізнєння ψ рідкого амоніаку та амоніачної води зростає (криві 2, 3) внаслідок підвищення кількості зон контакту (вдовж руху рідини), в межах яких здійснюється захоплення домішок ферогранулами намагніченої насадки, а ефективність очищення ψ водяної пари (крива 1) зростає аж до встановлення максимальної довжини насадки $L=0,9$ м, що зумовлене збільшенням шляху проходження потоку крізь намагнічене пористе середовище і підвищенням ймовірності захоплення частинок.

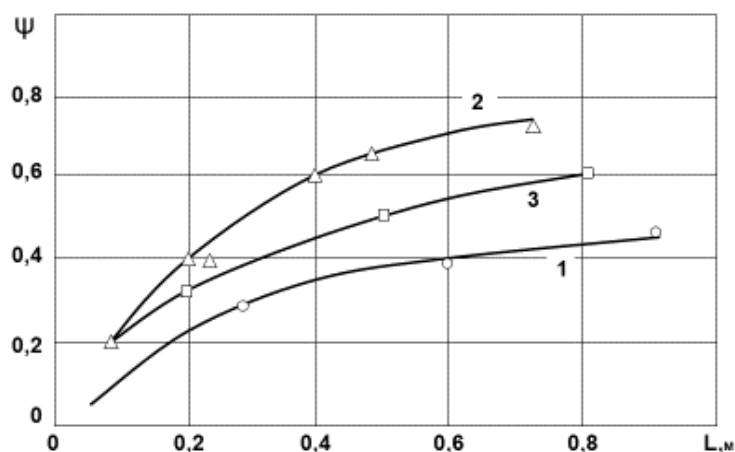


Рис. 1. Вплив довжини шару намагніченої насадки на ефективність знезалізнення перегрітої водяної пари (1), рідкого амоніаку (2), амоніачної води “ч.д.а” (3): 1) $H=35\text{кА/м}$, $V_{\phi}=260\text{ м/год}$; 2) $H=80\text{кА/м}$, $V_{\phi}=100\text{--}150\text{ м/год}$; 3) $H=80\text{кА/м}$, $V_{\phi}=300\text{ м/год}$.

Розраховані з використанням експериментальних даних за формулою (2) значення λ відповідно для водяної пари та газоподібного амоніаку склали 0,55–0,65 та 0,7–0,8, а значення λ для амоніачної води та рідкого амоніаку знаходяться в межах 0,6–0,8 та 0,75–0,85. Причому значення для амоніачної води та рідкого амоніаку узгоджуються з відповідними літературними даними λ , знайденими методом циклічного фільтрування. Встановлено, що середні значення частки феромагнітної фракції домішок сполук феруму становлять: в рідкому амоніаку $\lambda=0,85$, амоніачній воді $\lambda=0,71$. Оптимальне очищення рідкого амоніаку досягається при таких технологічних параметрах: $L=0,4\text{--}0,7\text{м}$, $H=70\text{--}90\text{ кА/м}$, $V=150\text{--}300\text{ м/год}$.

Аналіз залежності (1) дає підстави стверджувати, що δ є одним із найбільш впливових параметрів очищення. Щоб вилучити домішкові включення всього зазначеного спектру розмірів, необхідно збільшувати розмір частинок δ . Тому для інтенсифікації процесу очищення нами проводились експерименти по вивченню впливу магнітного поля на процес флокуляції та впливу електроліту на ефективність процесу магнітного очищення рідких середовищ від високодисперсних ферумвмісних домішок. Введення електроліту перед магнітним очищенням забезпечує нейтралізацію поверхневого електростатичного заряду феромагнітних частинок, який перешкоджає їхньому осадженню. Як електроліти використовувались розчини BaCl_2 , NaCl , KCl з концентраціями 0,01 моль/л, 0,001 моль/л та 0,0001 моль/л. За результатами досліджень встановлено, що вже за досить невисоких параметрів фільтрування ($L=0,3\text{ м}$, $V_{\phi}=60\text{ м/год}$) додавання розчинів електролітів до очищуваного середовища в кількості 0,001 моль/л призводить до зростання ефективності очищення в 1,2–2,0 рази [4].

Таким чином, запропоновані рішення дозволили інтенсифікувати процес очищення технологічних середовищ та забезпечують порівняно високий ефект очищення.

1. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов / А. В. Сандуляк. — М. : Химия, 1988. — 136 с.

2. Яцков М. В. Технологія магнітно-електричного очищення водних середовищ / М. В. Яцков, О. І. Мисіна // Вісник НУВГП.-Вип. 3 (47), ч. 2.-Рівне: НУВГП,-2009.-С.343-350.

3. Патент 36554 А UA, МПК В03С 1/00 (2000.05). Спосіб визначення вмісту твердої фракції феромагнітного матеріалу / Яцков М. В., Мисіна О. І. заявник Рівненський державний технічний університет. — 99127269; заявл. 31.12.1999 ; опубл. 16.04.2001. Бюл. № 3, 2001 р.

4. Яцков М. В. Інтенсифікація процесу магнітносорбційного очищення рідин / М. В. Яцков, О. І. Мисіна // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво: зб. наук. праць НУВГП. — Вип. 29. — Рівне : НУВГП, 2005. — С. 169—175.

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА НАНОТЕХНОЛОГІЇ

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ

Абрамов М.В., Горбик П.П., Дубровін І.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, abramovnv@rambler.ru

Значний інтерес у дослідників останнім часом викликає залізо-ітрієвий ферит зі структурою граната $Y_3Fe_5O_{12}$. Ця сполука широко використовується як магнітний матеріал в радіотехніці, електроніці, автоматичній, обчислювальній техніці, медицині то що.

Найбільш поширеним способом синтезу $Y_3Fe_5O_{12}$ є твердофазний. Однак для реалізації цього методу потрібні високі температури синтезу, при цьому утворюються частинки великого розміру з обмеженим ступенем однорідності. В останні роки метод хімічного осадження при синтезі нанокристалів привернув до себе увагу завдяки низькій температурі і високій однорідності частинок за розмірами.

Наночастинки $Y_3Fe_5O_{12}$ синтезували методом спільного осадження гідроксидів ітрію і заліза (III), використовуючи в якості вихідних речовин водні розчини солей нітрату ітрію «хч» і хлориду заліза (III) «хч», взяті в необхідних співвідношеннях, та водний розчин аміаку.

Фазовий склад зразків визначали методом рентгенофазового аналізу (дефрактметр ДРОН-4, $CoK\alpha$ -випромінювання). Структурні характеристики кристалів було одержано з даних рентгенівської дифракції. Петлі гістерезису - циклічні залежності питомої намагніченості $\sigma = M / \rho$, де M і ρ - намагніченість і густина відповідно – одержували з допомогою магнітометра з вібруючим зразком на частоті 228 Гц при кімнатній температурі.

Середній діаметр нанокристалітів становить 38,1 нм. Значення намагніченості насичення досягається в полі 2 кЕ. Питома намагніченість насичення отриманих нанокристалів становить 18,4 Гс см³ / г, що нижче, ніж у порошків отриманих твердофазним способом.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ РОЗЧИНЕННІ $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ В

$K_2Cr_2O_7$ – HBr – ЕТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Білобров О.М.¹, Денисюк Р.О.¹, Томашик В.М.², Чайка М.В.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, denisuk@zu.edu.ua

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Кадмій телурид і тверді розчини на його основі широко застосовуються для виготовлення фотоприймачів, чутливих в інфрачервоній (ІЧ) області спектра, детекторів радіаційного і рентгенівського випромінювання, сонячних елементів та інших напівпровідникових приладів і пристроїв. Тому формуванню якісної поверхні монокристалічних підкладок таких напівпровідникових матеріалів надається особливе значення. Однак при широкому практичному використанні вказаних матеріалів, існують значні технологічні проблеми, пов'язані з їх нестабільністю, складністю технології вирощування, недосконалою обробкою та складними умовами роботи в різних режимах. В зв'язку з цим, дослідження закономірностей розчинення вказаних матеріалів при різних хімічних обробках їх поверхні є досить актуальним [1].

Метою дослідження є вивчення електрохімічних процесів, що відбуваються під час розчинення монокристалу напівпровідника $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ в травниках системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – етиленгліколь.

Для дослідження використовували твердий розчини $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, з якого готували точкові електроди. Електродні потенціали вимірювали та записували на персональний комп'ютер з інтервалом 2 секунди за допомогою іоніміру І-160М при температурі $293 \pm 0,5 K$ в статичному режимі. Електродом порівняння слугує насичений хлор-срібний електрод з потенціалом 0,2445 В [2].

Встановлено, що електродні потенціали процесу саморозчинення для досліджуваних напівпровідників знаходяться в межах від 300-650 мВ (рис. 1). Визначено, що із збільшенням концентрації калій дихромату в системі збільшується значення електрорушійної сили гальванічного елементу, при чому спостерігається формування полірованої поверхні напівпровідників. Додавання етиленгліколю в травник призводить до зменшення електродного потенціалу процесу полірування та зниження швидкості розчинення досліджуваних зразків. При зменшенні потенціалу нижче 420 мВ поверхня напівпровідників починає вкриватись сірим нальотом (область II, рис. 1), що пов'язано із зменшенням концентрації окисника в травильній суміші.

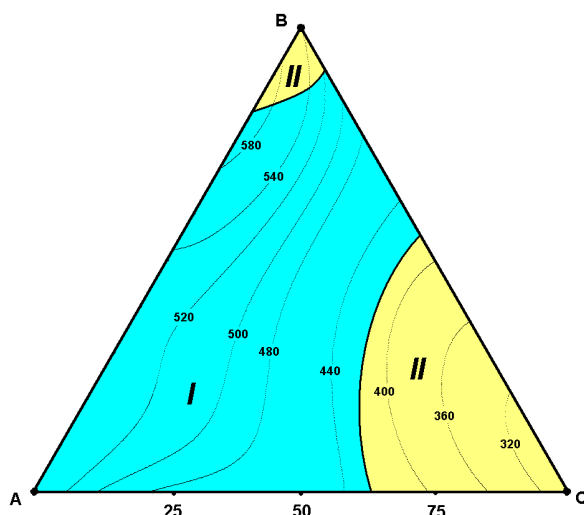


Рис. 1. Поверхня однакових потенціалів саморозчинення (мВ) $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ ($T = 293\text{ K}$) при об'ємному співвідношенні ($K_2Cr_2O_7 : HBr : C_2H_6O_2$) у вершинах А, В, С відповідно:
А – 20 : 80 : 0; В – 50 : 50 : 0;
С – 20 : 20 : 60

Помітно зменшення значення потенціалу в куті **В** концентраційного трикутника, що також супроводжується покриттям поверхні сірим нальотом. Це може бути пов'язано з утворенням малорозчинних сполук хрому, які пасивують поверхню напівпровідника.

Вимірювання електродного потенціалу процесу взаємодії дозволяє встановити залежність кінетики розчинення напівпровідника від складу травника та передбачити отримання високоякісної полірованої поверхні при хіміко-динамічному поліруванні.

1. Гвоздієвський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Гриців В.І. Хімічне полірування CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{1-x}Hg_xTe$ водними розчинами HNO_3 – HI –тарtratна кислота // Наук. вісник Чернівецького університету. – 2013. – С. 136-140

2. Зинюк О.В., Денисюк Р.О. Взаємодія CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ з розчинами системи I_2 – HI // Магістр. в умовах євроінтегр. процесів вищ. Шк.: зб. наук. праць. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка. – 2013. – С. 377-381.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ І МОНТМОРИЛОНІТУ

Вахитова Л.М.¹, Таран Н.А.¹, Дріжд В.Л.¹, Прудченко А.П., Бессарабов В.І.²

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка

НАН України, L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

² Київський національний університет технологій та дизайну

Заборона в будівельній індустрії галогеновмісних сповільнювачів горіння [1], які в разі виникнення пожежі провокують масовий викид в атмосферу цілого спектра отруйних сполук, в т. ч. діоксинів, фуранів, диктує пошук і розвиток нових підходів до зниження горючості конструкційних матеріалів, полімерних виробів, покриттів. Однією з сучасних «зелених» технологій підвищення пожежної безпеки полімерів є застосування наноглин, які

у вигляді домішок або у вигляді нанокompозиту (НК) з матрицею полімеру суттєво збільшують вогнезахисні, міцнісні та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів і виробів [2, 3].

Залежно від природи компонентів (шаруватого силікату, органічного модифікатора, полімерної матриці), способу і умов синтезу можуть бути отримані полімерні композити трьох основних типів: мікрокомпозити – частинки шаруватого силікату, що мають мікронні розміри; інтеркальовані нанокompозити, де макромолекула впроваджується в міжшаровий простір агломерованих частинок шаруватого силікату; ексфоліювані нанокompозити, в яких спостерігається повне руйнування структури шаруватого силікату і нанорозмірні шари рівномірно розподіляються в загальному обсязі полімерної матриці

На прикладі НК, де полімерною матрицею виступає полівінілацетат (ПВА), були змодельовані умови отримання НК трьох структур: мікрокомпозит (НК-I) – перемішування дисперсії ПВА з Na-формою монтморилоніту (Na-MMT) ; інтеркальований нанокompозит (НК-II) – перемішування дисперсії ПВА з цетилтриметиламоній-монтморилонітом (ЦТА-MMT); ексфоліюваний нанокompозит (НК-III) – співполімеризація вінілацетату з ЦТА-MMT.

На рис. 1 представлені ІЧ-спектри отриманих нанокompозитів. В спектрах присутні характерні для алкільних груп ($-\text{CH}_3$ і $-\text{CH}_2-$) смуги $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, а також характер-ристична смуга карбонільної групи $1719\text{--}1706\text{ см}^{-1}$. Про наявність в досліджуваних сполуках силікатів свідчать смуги 1005 см^{-1} (валентні коливання Si-O-Si).

Результати термогравіметричного аналізу НК-I–НК-III демонструють, що присутність ММТ в структурі ПВА, незалежно від способу отримання нанокompозиту, істотно змінює термічні властивості полімеру (рис. 2). Так, при термічному розкладанні нанокompозитів відсутні ендотермічні процеси в інтервалі $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідають випаровуванню води ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) та плавленню ненаповненого полімеру ($162\text{ }^{\circ}\text{C}$). При температурі $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається зсув основних піків розкладання НК: пік $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ (початок розкладання ПВА) зміщується в більш високотемпературну область: $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для НК-I), $208\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для НК-II), $219\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для НК-III). При температурі $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ для НК спостерігається низка екзотермічних процесів, не характерних для ПВА і особливо виражених для НК-II та НК-III.

Нанокompозити на основі співполімера етилену з вінілацетатом (ЕВА) та співполімера стирола з ізо-бутилметакрилатом (СА) отримували шляхом тривалого перемішування ЦТА-MMT з 50 % водною дисперсією ЕВА (НК-IV); талового біс-гідроксиетилметиламоній монтмори-лоніту (ТЕМ-MMT) з 30 % лаком СА у сольвенті (НК-V). Структура та термічні властивості отриманих НК були досліджені методами ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та методами рентгенофазового та термогравіметричного аналізу. Ці дослідження дозволяють зробити деякі узагальнення, які наведені в табл.. Слід відмітити, що загальною тенденцією зміни фізико-хімічних характеристик НК I–V є зсув полоси поглинання групи C=O нанокompозитів

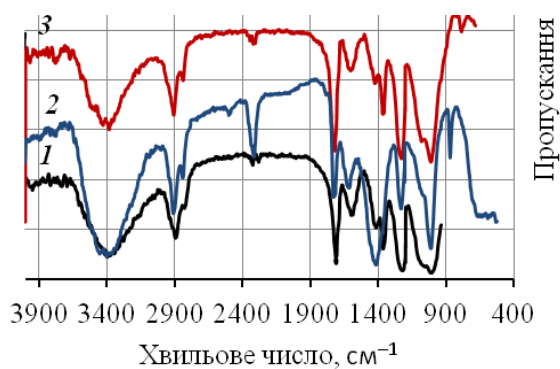


Рисунок 1 – ІЧ-спектри нанокompозитів:
1 – НК-I; 2 – НК-II; 3 – НК-III

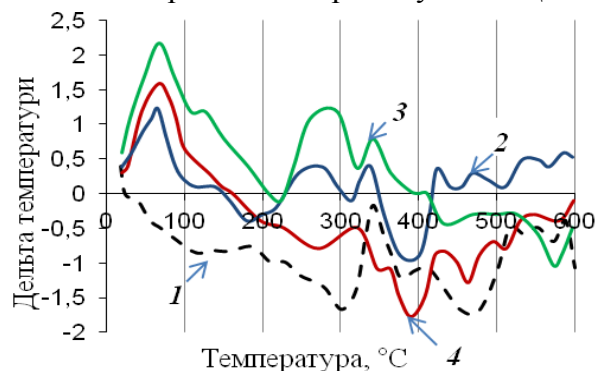


Рисунок 2 – Термограми зразків:
1 – ПВА; 2 – НК-I; 3 – НК-II; 4 – НК-III

у більш довгохвильову область. Така ситуація є наслідком взаємодії карбонільного кисню полімеру з електронно-акцепторними центрами глини (Al^{3+} і Fe^{3+} іони – центри Льюїса).

Таблиця. Фізико-хімічні характеристики нанокompозитів

Полімер/НК	Початок розкладання, °C		Хвильове число C=O, cm^{-1}		Міжшарові відстані, нм	
	полімер	НК	полімер	НК	глина	НК
ПВА/НК-I	162	190	1728	1711	1,19	2,08
ПВА/НК-II	162	208	1728	1719	1,95	2,22
ПВА/НК-III	162	219	1728	1706	1,95	2,11
ЕВА/НК-IV	324	336	1739	1722	1,95	2,21
СА/НК-V	210	221	1733	1728	2,19	2,36

Крім того, нанокompозити характеризуються підвищенням температури розкладання та збільшення міжшарових відстаней (табл.), що підтверджує утворення нанокompозиту – нового полімерного матеріалу з підвищеними термічними властивостями.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф 71 «Вплив наноглин на структурування та механізми хімічних взаємодій у вогнезахисних інтумесцентних системах».

1. *Regulation (EU) No 305/2011 - construction products*
2. *Naskar A. K., Keum J. K., Boeman R. G. Polymer matrix nanocomposites for automotive structural components // Nature Nanotechnology. – 2016. – V. 11. – P. 1026–1030*
3. *Gómez M. Influence of jrganically modified montmorillonite and synthesized layered silica nanoparticles on the properties of polypropylene and polyamide–6 nanocomposite // Polymers. – 2016. – V. 8. – P. 386–401*

ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕРМЕТИЗУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ БУТИЛКАУЧУКУ

Гаркавий Д.Ю., Авраменко В.Л.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
avramenko@kpi.kharkov.ua

В сучасній промисловості і техніці герметизуючі матеріали відіграють важливу роль.

Їх використовують для герметизації різних конструкцій та приладів в авіації, судобудуванні, машинобудуванні, радіо- і електротехніці, для гідроізоляції швов в житловому, дорожньому, меліоративному будівництві та для інших цілей.

Крім прямого призначення – ущільнення, герметики часто виконують функції клеїв для кріплення і монтажу окремих вузлів або застосовуються як покриття для захисту конструкцій від атмосферного впливу, корозійного та абразивного руйнування.

В нашій роботі досліджені герметизуючі матеріали на основі бутилкаучуку.

Досліджені герметизуючі матеріали виготовляють у вигляді стрічки, яка складається з бутилкаучукової композиції постійної липкості, алюмінієвої фольги і розділяючої силіконізованої плівки.

Виробництво бутилкаучукових стрічок полягає у змішуванні компонентів у змішувачі, формування бутилкаучукової маси у лист на екструдері, намотки готових стрічок в рулони.

Досліджені адгезійні властивості стрічок, стійкість до УФ-випромінювання, еластичність.

Встановлено, що розроблені композиції герметизуючих стрічок можуть застосовуватись при $-50 \div +100^{\circ}\text{C}$ без втрати липкості; мають коефіцієнт паропроникності $\text{мг}/(\text{м} \times \text{ч} \times \text{Па}) = 0,0002$, мають міцність схвачування з бетоном та зі сталлю $0,15-0,16$ Мпа.

Адгезійні і експлуатаційні властивості визначаються складом композиції, наявністю відповідних добавок і технологією виробництва.

Встановлено, що крім високої адгезії герметизуючі стрічки мають здібність до самогерметизації у разі проколів і порезів, мають високу стійкість до УФ-випромінювання та довгий термін експлуатації.

Досліджені герметизуючі матеріали рекомендовані для герметизації стиків і швів в конструкціях з різних матеріалів (бетону, сталі, дерева, пластиків та інш.), для герметизації конструкцій віконних систем, балконів, елементів кровельного освітлення, герметизації елементів труб і трубопроводів, герметизації фасадного скління.

1. Г.Гютербок.Полиизобутилен и сополимеры изобутилена. – Л.:Химия, 1962.

2. Синтетический каучук. Под. ред. Н.В.Гармоносова – Л.:Химия, 1976.

3. А.Е.Нестеров, Т.Д.Игнатова. Совместимость компонентов и фазовое разделение в наполненных полимерных смесях в книге «Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах». Киев, Наукова думка, 2012, с.83-100.

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІКО-ДИНАМІЧНОГО ПОЛІРУВАННЯ CdTe ЙОДОВІДІЛЯЮЧИМИ ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ HNO₃ – HI – ОРГАНІЧНИЙ КОМПОНЕНТ

Гвоздієвський Є.Є.¹, Денисюк Р.О.¹, Томашик В.М.², Томашик З.Ф.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка, gvozdee@ukr.net

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Кадмій телурид та тверді розчини на його основі досить широко використовуються в напівпровідниковій електроніці. Широкозонні напівпровідникові кристали твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ є перспективним матеріалом для виготовлення детекторів χ - і γ - випромінювання [1]. Однак, незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного (ХМП), так і для хіміко-динамічного полірування (ХДП) з контрольованими швидкостями травлення. Саме тому виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які проходять на границі розділу вказаних напівпровідників з різними активними середовищами з метою створення нових травильних композицій та режимів обробки поверхні напівпровідникових матеріалів типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [2].

Травильні композиції системи HNO_3 – HI мають велику концентрацію окисників, тому для зменшення дії агресивного середовища потрібно такі розчини розводити.

Органічну кислоту вводили в склад травильних композицій, по-перше для розчинення продуктів реакції, що утворюються внаслідок взаємодії травника з напівпровідником, по-друге, з метою забезпечення різної в'язкості розчинів, для контролювання швидкості травлення напівпровідникових сполук і, по-третє, для підвищення розчинності йоду, що утворюється в результаті хімічної взаємодії компонентів травильної композиції.

Отже метою даної роботи є: дослідження процесу фізико-хімічної взаємодії CdTe травниками системи HNO_3 – HI – органічний компонент; встановлення та оптимізація складу полірувальних композицій.

Для експерименту використовували напівпровідникові зразки CdTe з площею пластин $0,5 \text{ см}^2$ та товщиною – $1,5 - 2$ мм. Після проведення попередніх операцій щодо обробки напівпровідників, досліджуванні пластини приклеювали неробочою стороною піцеїном, на

кварцові підкладки. Перед дослідженням з їх поверхні видаляли порушення при різці, шліфуванні і хіміко-механічній обробці шар товщиною 100-150 мкм в травнику того ж складу, в якому проводили подальше розчинення. Для забезпечення стабільних температурних режимів процес травлення пластин проводили в термостатованій комірці, в якій витримували розчин протягом 60-90 хв. (точність стабілізації температури складала $\pm 0,5$ К). Протравлені пластини промивали спочатку в 0,2 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, для повного розчинення йоду з поверхні, потім у великій кількості дистильованої води і висушували на повітрі.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому розходження в вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5%. Дані дослідження проводили за $T = 297$ К та $\gamma = 82$ хв⁻¹ в певних концентраційних інтервалах.

Таблиця 1. Зведені дані щодо складу поліруючих травників та швидкості розчинення CdTe

Склад травника (об. %) HNO_3 : HI : органічний компонент	Швидкість полірування, мкм/хв
(2-8) HNO_3 : (52-98) HI : (0-45) <i>тарtratна кислота</i>	11 - 20
(5-25) HNO_3 : (35-95) HI : (0-60) <i>лактатна кислота</i>	3 - 11
(5-25) HNO_3 : (65-95) HI : (0-30) <i>гліцерол</i>	2 - 11

Із експериментальних даних помітно (табл. 1), що швидкості полірування CdTe перебувають в межах 2-20 мкм/хв. [2-3]. Максимальні значення швидкості травлення спостерігаються в травильних композиціях із найбільшим вмістом HI . Перевищення вмісту HNO_3 понад 10 об. %, в травнику, призводить до утворення поверхні типу “лимонная корка”. При введенні в досліджувані травильні композиції органічного компоненту, відбувається сповільнення швидкості взаємодії досліджуваних матеріалів, а при вмісті даного компоненту понад 40 об. % – до пасивування поверхні, що супроводжується утворенням сіро-чорного нальоту.

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено механізм розчинення CdTe у водних розчинах системи HNO_3 - HI - органічний компонент. Встановлено, що для хіміко-динамічного полірування CdTe можна використовувати травильні композиції з високим вмістом HI . Найбільші швидкості полірування притаманні для потрібної системи, органічним компонентом в якій виступає тарtratна кислота. Найкращу якість полірованої поверхні CdTe має система із вмістом гліцеролу.

В результаті досліджень оптимізовано склади поліруючих розчинів HNO_3 – HI – органічний компонент, розроблено методику ефективної відмивки полірованої поверхні напівпровідників після травлення та - тривалого зберігання даних матеріалів.

1. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа АІВVI//Неорган.материалы.–1997.– Т. 33, № 12.–С.1451-1455.

2. Хімічне полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ водними розчинами HNO_3 – HI –тарtratна кислота / Гвоздієвський Є.Є., Денисюк Р.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Гриців В.І. // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2013. Вип. 658.: Хімія. – С. 136-140.

3. Хімічна обробка CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ водними розчинами HNO_3 – HI –лактатна кислота / Є.Є. Гвоздієвський, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. –Т. 17, № 2. – С. 247-250.

ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ, ДЕФЕКТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гетьман Е.И.¹, Чебышев К.А.¹, Пасечник Л.В.¹, Борисова Е.В.¹, Селикова Н.И.¹, Арданова Л.И.², Радио С.В.¹

¹ Кафедра неорганической и аналитической химии, Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Винница, Украина, radio@donnu.edu.ua

² Department of Chemistry and Geology, Minnesota State University, Mankato, Minnesota, USA

Для получения керамики модифицированного диоксида циркония с кубической структурой типа флюорита (CaF_2) — традиционного материала для твердых электролитов, — требуются высокие температур синтеза и спекания (примерно до 1300°C и 1750°C соответственно). Примерно такие же температуры необходимы и для новых перспективных материалов, превосходящих по анионной проводимости при средних рабочих температурах диоксид циркония — силикатов редкоземельных элементов со структурой апатита. Поэтому возникает необходимость изучения альтернативных материалов, обладающих высокой анионной электропроводностью при средних и низких температурах, но меньшими температурами спекания. К ним относятся двойные силикаты редкоземельных элементов и натрия со структурой апатита, а также молибдаты редкоземельных элементов различного состава и структуры.

Ранее твердофазным [1], механохимическим [2] и гидротермальным методом [3] по различным причинам не удавалось получить поликристаллы двойных силикатов состава $\text{NaLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ со структурой апатита, пригодные для изготовления керамики. Поэтому нами был использован золь-гель метод синтеза наноразмерных поликристаллов соединений $\text{NaLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [4]. Из полученных поликристаллов при 1100°C изготовлена керамика с достаточной прочностью для измерения электропроводности. Установлено, что ее проводимость при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ имеет тот же порядок, что и у силиката лантана со структурой апатита и модифицированного диоксида циркония. Показано, что для двойных силикатов цериевой подгруппы она больше, чем для иттриевой в несколько раз, что обусловлено большим радиусом каналов апатита по которым перемещаются носители тока. Действительно, расстояния $\text{Ln}(2)\text{—Ln}(2)$ в случае силикатов натрия и Ho, Gd, Eu, Nd, ионные радиусы которых в этом ряду возрастают, составляют соответственно 3,81; 3,85; 3,87; 3,94 Å.

Молибдаты лантана Ln_2MoO_6 , как и флюорит, имеют отношение металл : кислород = 1 : 2, но в отличие от модифицированного диоксида циркония не относятся к кубической сингонии, не содержат в достаточном количестве кислородных вакансий и не обладают высокой анионной проводимостью. Нами установлено, что при гетеровалентном замещении в Ln_2MoO_6 по схеме: $2\text{Ln}^{+3} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Ce}(\text{Ho})^{+2} + \square$ образуется соединение состава $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{MoO}_{6-x/2}\square_{x/2}$ кубической структуры типа флюорита с вакансиями в подрешетке кислорода. Его общая проводимость по сравнению с Ho_2MoO_6 при составе $\text{Ho}_{1,4}\text{Ce}_{0,6}\text{MoO}_{5,7}\square_{0,3}$ возрастает при 500°C от 10 до 92, а при 600°C от 37 до 110 мС/см.

Соединение $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ кристаллизуется в структуре флюорита и обладает анионной проводимостью. Замещение неодима на другие РЗЭ происходит по разным механизмам: изовалентное для La, Pr и гетеровалентное для Ce по схеме: $\text{Nd}^{+3} + 0,5 V_i \rightarrow \text{Ce}^{+4} + 0,5 \text{O}_i^{2-}$, где V_i — октаэдрическая пустота в структуре. Увеличение проводимости от 2 до 5 и 10 мС/см в случае вхождения в структуру больших по размеру катионов La и Pr вместо Nd обусловлено увеличением размеров октаэдрических пустот, по которым перемещаются носители тока — анионы кислорода, и от 2 до 9 мС/см — увеличением количества подвижных анионов кислорода в этих пустотах за счет выше приведенной схемы гетеровалентного замещения.

Удельные электропроводности (σ , мС/см) и температуры спекания твердых электролитов приведены в табл. 1.

Таблиця 1.

Удельные электропроводности (σ , мС/см) и температуры спекания твердых электролитов

Системы	Удельные электропроводности σ , мС/см			Температура спекания, °С
	500 °С	600 °С	700 °С	
$\text{NaLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.2—1.3	0.3—2.7	0.5—4.1	1100
$\text{Ho}_{2-x}\text{Cd}_x\text{MoO}_{5.7}$	10—92	37—110	—	1100
$\text{Nd}_{5-x}\text{La}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	—	2—10	—	1050
$\text{Nd}_{5-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	—	2—9	—	1050
$\text{Nd}_{5-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	—	2—5	—	1050

1. *Felsche J.* Rare earth silicates with the apatite structure // *J. Solid State Chem.* – 1972. – Vol. 5, № 2. – P. 266–275.

2. *Rosales I., Orozco E., Bucio L., Fuentes M.E., Fuentes L.* Structural Characterization of $\text{Na}_{0.96}\text{Ho}_{9.04}(\text{SiO}_4)_6\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{1.98}$ Apatite Prepared by Mechanical Milling // *J. Chem. Crystallogr.* – 2010. – Vol. 40, № 4. – P. 323–327.

3. *Ferdov S., Sá Ferreira R.A., Lin Zh.* Hydrothermal Synthesis, Structural Investigation, Photoluminescence Features, and Emission Quantum Yield of Eu and Eu–Gd Silicates with Apatite-Type Structure // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18, № 25. – P. 5958–5964.

4. Пат. 114285. Спосіб одержання кремнієвих оксіапатитів натрію та рідкісноземельних металів. *Гетьман Є.І., Пасічник Л.В., Борисова К.В., Чебишев К.О., Радіо С.В.* (Україна) Заявка № u201607529 від 11.07.2016, МПК (2006) C01D 7/00, C01B 33/00, C01B 33/20 (2006.01), дата публікації 10.03.2017, Бюл. № 5. – 4 с.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ СКАНУЮЧОЇ ЕЛЕКТРОНОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ СОРБЕНТІВ

Івченко В.Д., Пономарьова Л.М.

Сумський національний аграрний університет, ivchenkovd@gmail.com

Базовою ознакою речовин, що використовуються в якості адсорбентів, є наявність розвинутої поверхні. Такі характеристики як площа поверхні, присутність нерівностей та включень, пористість, хімічний склад визначають ефективність адсорбентів. Серед методів дослідження поверхневих характеристик сорбентів чільне місце займає скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та рентгеноспектральний аналіз.

В основі методу електронної мікроскопії лежить сканування поверхні зразка керованим пучком електронів, що генеруються у вакуумі електронною пушкою, фокусуються електромагнітними лінзами та направляються електромагнітними відхиляючими котушками. Електронний пучок, сфокусований на поверхні зразка, викликає появу відображених, вторинних і поглинених електронів, які вловлюються спеціальними детекторами і використовуються для отримання зображення. Рентгеноспектральний аналіз методом енергетичної дисперсії дозволяє визначити елементний склад окремих частинок чи зерен у зразку СЕМ. Методика базується на генеруванні характеристичного рентгівського випромінювання в результаті контакту електронного променя із зразком, яке забезпечує отримання даних про якісний та кількісний вміст хімічних елементів в складі частинки [1-3].

В нашій роботі ми досліджували поверхневі характеристики двох типів адсорбентів, використовуваних для вилучення з розчинів катіонів d- металів. Першу групу складали

природні сорбенти – суглинки з родовищ Сумської області [4]. Другу групу складали синтетичні адсорбенти – сильнокислотна катіонообмінна смола Dowex HCR-S (Dow Chemical) та отриманий на її основі орґано-неорґанічний нанокомпозиційний іоніт, що містить наночастинки гідрофосфату цирконію[5-6].

Метою дослідження було встановлення типу кристалізаційної структури та мінералогічного складу природних сорбентів та діаметру частинок іонообмінних смол, їх пористості та локалізації неорґанічного наповнювача в полімерній матриці.

Дослідження виконували на скануючому електронному мікроскопі „РЭМ-106-и” (SELMI, Україна) з функцією рентгенівського мікроаналізу. Зразки адсорбентів поміщали на двобічну провідну вуглецеву липку стрічку. Для надання глинистим мінералам електропровідності проводили напилення вуглецем у ВУП-5 при вакуумі порядку 10^{-5} мм рт. ст. Товщину шару вуглецю (близько 20 нм) контролювали за індикатором з білої кераміки, на який нанесено краплину вакуумної олії ВМ-1. Підготовлені зразки вміщували в електронний мікроскоп і досліджували при прискорюючій напрузі 20 кV в режимі вторинних електронів в діапазоні електронно-оптичного збільшення від 100 до 3000 крат.

Виявлено, що досліджувані зразки природних адсорбентів відносяться до глинистих порід із скелетною мікроструктурою, складеною з характерних для суглинків піщано-пилювато-глинистих частинок. Скелет породи формують зерна первинного мінералу – α -кварцу. Частинки глини накопичуються на поверхні зерен кварцу у вигляді суцільного покриття чи окремих острівків, або скупчуються на контактах піщаних і пилюватих зерен (рис. 1а). Така мікроструктура характеризується щільними фазовими контактами кристалізаційної і цементаційної природи, що обумовлює їх міцність і незначну пористість. Метод електронної мікроскопії дозволив розпізнати мінеральний склад глинистих порід за розмірами та формою мікрокристалів. Відомо, що розміри кристалів глинистих мінералів надзвичайно малі – від сотих частин до кількох мікрометрів. [3]. Для мінералу монтморилоніту характерні лусочки або пластинки неправильної ізометричної форми, частинки гідрослюди напівпрозорі з частково розмитим контуром, кристалам каолініту характерна псевдогексагональна форма (рис. 1).

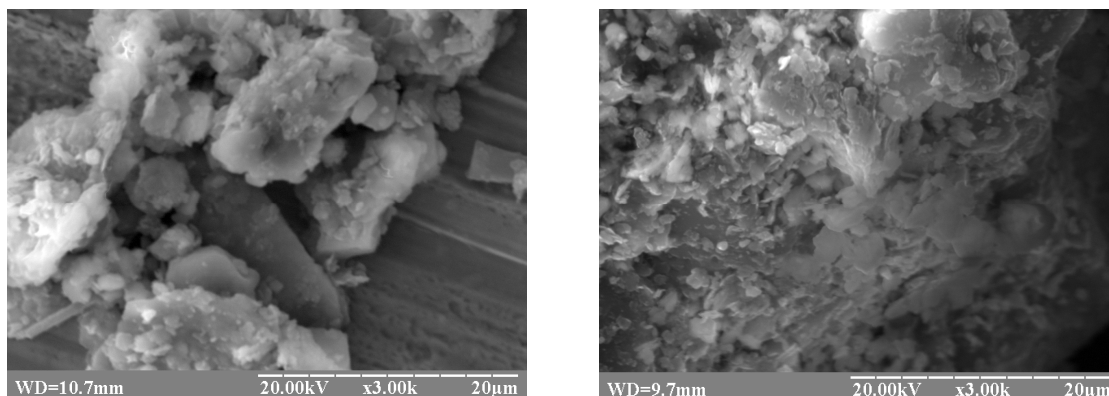


Рис. 1 — СЕМ-фотографії поверхні зразків глинистих мінералів родовища с. Полошки Сумської області: а) конгломерат піщаних і глинистих частинок; б) включення кристалів каолініту; збільшення 3000х

Рентгеноспектральний енергодисперсійний аналіз дозволив провести кількісний аналіз складу глинистих адсорбентів за характерним кількісним співвідношенням між оксидами елементів та підтвердити правильність візуальної діагностики мінералів у складі породи (рис. 2). В групі синтетичних адсорбентів досліджувалася сильно кислотна катіонообмінна смола Dowex HCR-S виготовлена на основі сульфованого співполімеру стиролу дивініл бензолу (Dow Chemical), з розміром сферичних гранул від 300 до 1200 мкм (рис.3).

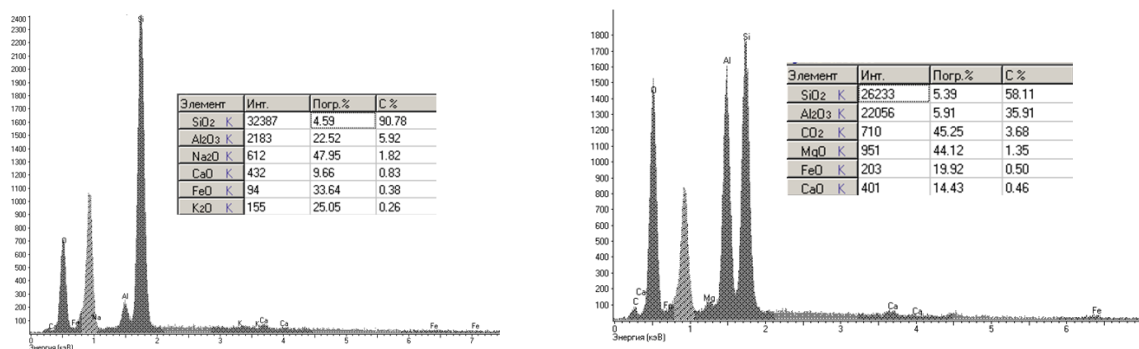


Рис. 2 — Рентгенівські спектрограми частинок породи родовища с. Полошки та результати мікроаналізу: ліворуч – зерно кварцу; праворуч – лусочка каолініту (див. рис. 1)

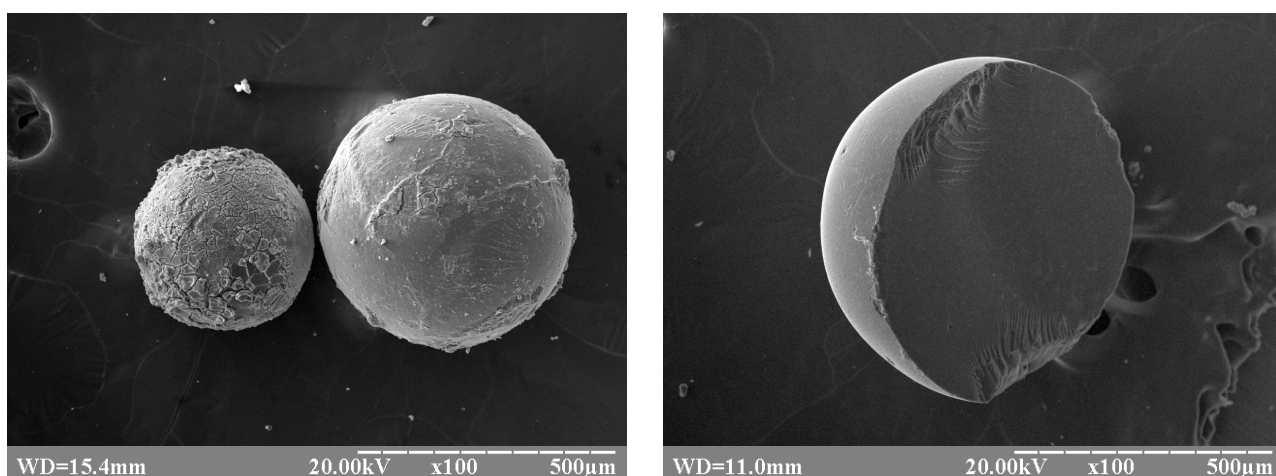


Рис. 3 — СЕМ-фотографія катіонообмінної смоли Dowex HCR-S: зовнішній вигляд гранул (ліворуч); б) – скол гранули (праворуч)

Досліджувані нанокмпозиційні іоніти були синтезовані шляхом імпрегнування сильнокислотної катіонообмінної смоли Dowex HCR-S (Dow Chemical) розчином $ZrOCl_2$ з наступною обробкою H_3PO_4 , дану процедуру здійснювали багаторазово.

Як свідчать дані СЕМ мікроскопії, наночастинки гідрофосфату цирконію знаходяться в матриці як в нативній формі ($\approx 14 - 30$ нм), так і у вигляді агрегатів (≈ 20 мкм): при цьому неагреговані великі наночастинки розташовуються в кластерах, локалізованих в гелевій фазі полімерного іоніту, а агрегати наночастинок розташовуються в міжгелевих проміжках (рис. 4).

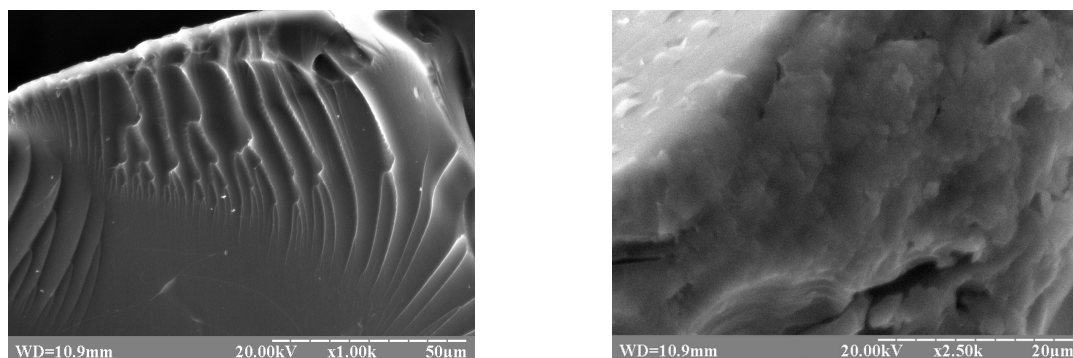


Рис.4 — СЕМ-фотографії немодифікованої смоли (ліворуч) та синтезованого органо-неорганічного композиту (праворуч).

Застосування методу скануючої електронної мікроскопії дозволяє охарактеризувати природні глинисті адсорбенти з урахуванням їх мінералогічного складу, оцінки основних показників мікроструктури, розташування та типу взаємодії між структурними частинками. А при дослідженні синтетичних органо-неорганічних композиційних іонітів СЕМ-зображення дозволяють пояснити локалізацію неорганічної складової мікронного і субмікронного розміру в товщі пористої органічної матриці катіонообмінної смоли. Проведені електронномікроскопічні дослідження поверхневих характеристик природних і синтетичних адсорбентів дозволяють глибше зрозуміти природу адсорбційних властивостей цих матеріалів.

1. Zhigang R. Li Industrial applications of electron microscopy / Zhigang R. Li. — New York : Marcel Dekker, 2003. — 648 p.
2. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: [в 2-х кн.]. Кн. 1 / [Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.] ; пер. с англ. Р. С. Гвоздовер, Л. Ф. Комоловой ; под ред. В. И. Петрова. — М. : Мир, 1984. — 303 с.
3. Bergaya F. Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. — Elsevier Ltd., 2006. — 1246 p.
4. Большанина С.Б., Івченко В.Д., Аблєєва І.Ю. Дослідження ефективності адсорбційного вилучення іонів Феруму із розчинів з різною кислотністю. //Вісник Вінницького політехнічного інституту. — 2014. — № 2. — С. 21—24
5. Пат. № 97184 Україна, МПК В 01 J 20/00, В 01 J 39/00, В 82 В 1/00. Спосіб отримання органо–неорганічних наноконпозиційних іонітів, селективних до катіонів d – металів / Пономарьова Л. М., Дзязько Ю С., Беяков В. М.; заявник та власник патенту Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. — № а201006483; заявл. 27.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.
6. Yu.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, L.M. Rozhdestvenskaya Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni²⁺-containing solutions using organic–inorganic ion-exchanger // Desalination — 342 – 2014 – P. 43–51.

ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА АДСОРБЦІЮ КОМПЛЕКСІВ ЦИС – ДИХЛОРДІАМІНПЛАТИНИ(II) ПОВЕРХНЕЮ НАНОКОМПОЗИТУ Fe₃O₄/γ – АПС

Камінський О.М.¹, Кусяк Н.В.¹, Петрановська А.Л.², Туранська С.П.², Горбик П.П.²

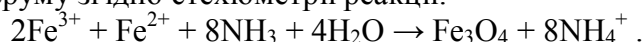
¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, e-mail: alekamin@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка, e-mail: gorbyk@isc.gov.ua

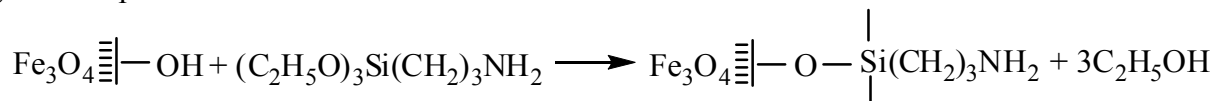
Одним із актуальних напрямів використання сполук Платини є виготовлення медичних препаратів цитотоксичної дії. Терапія такими препаратами призводить до виникнення токсико-алергічних реакцій організму. Тому пошук шляхів адсорбційної детоксикації організму є особливо актуальним. Крім того, залишається важливим і пошук ефективних сорбційних технологій вилучення платини із непридатних лікарських засобів.

Вибір однодоменного магнетиту в якості вихідного матеріалу для синтезу наноконпозиту Fe₃O₄/γ-АПС обумовлений його унікальними фізико-хімічними властивостями та прийнятною біосумісністю, можливостями керування рухом наночастинок в рідких середовищах за допомогою зовнішнього магнітного поля, застосуванням методу магнітної сепарації.

В роботі встановлено залежність максимального вилучення комплексів платини(II) поверхнею композиту Fe₃O₄/ γ – АПС від pH середовища. Синтез магнетиту [1] здійснювали співосадженням солей Феруму згідно стехіометрії реакції:



Одержаний золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою. Методами рентгеноструктурного аналізу ідентифіковано фазу Fe_3O_4 . Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3 – 24 нм і еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно. Термогравіметричним аналізом встановлено, що концентрація активних $-\text{OH}$ груп на поверхні становила 2,2 ммоль/г при $S_{\text{пит}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$. Модифікування поверхні наночастинок магнетиту γ -амінопропілтриетоксисиланом (γ -АПТЕС) здійснено рідинофазним методом у толуолі за методикою [2]. В результаті модифікування поверхня магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ -амінопропільних груп. Відбувається реакція поліконденсації:



На поверхні магнетиту формується полімерне покриття Si-O-Si з високим ступенем полімеризації. За даними термогравіметричного аналізу для одержаного нанокompозиту $S_{\text{пит}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, а загальна концентрація $-\text{NH}_2$ груп поверхні становила 2,4 ммоль/г. Дослідженнями спектрів N1s зразків $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС методами РФС на поверхні нанокompозиту встановлено кількісне співвідношення між амінопропільними кінцевими $-\text{NH}_2$ (активними непротонуваними) та $[-\text{NH}_3]^+$ (протонуваними) групами, яке становить 1,44 та 0,96 ммоль/м² відповідно.

Для побудови залежності ступеня вилучення комплексів *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] від pH середовища поверхнею синтезованого композиту використовували розчини відповідних комплексів з концентрацією 50 мг/л (в перерахунок на іони Pt²⁺) з діапазоном pH від 1 до 12. Кількість адсорбованої речовини на поверхні нанокompозитів визначали вимірюванням концентрації іонів платини (II) в розчинах до та після адсорбції методом атомно – адсорбційної спектроскопії. Ємність сорбенту A (мг/г) розраховували за формулою: $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$, а ступінь вилучення R , % - за формулою: $R = [(C_0 - C_{\text{ривн}})/C_0] \cdot 100$.

На рис. представлена залежність ступеня вилучення комплексів Pt(II) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС від pH середовища розчину. Ступінь вилучення комплексу Pt(II) поверхнею $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС становить $R = 85,4 \%$, а $A = 7,3 \text{ мг/г}$ при pH = 6,5 - 6,9, що в порівнянні з поверхнею чистого магнетиту, є дещо більшим.

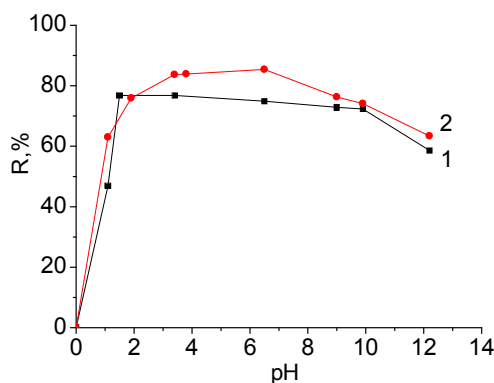


Рис. Графік залежності ступеня вилучення комплексів *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] поверхнею Fe_3O_4 (1) та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС (2) від pH середовища.

Активні NH_2 - групи, як відомо, є функціональними; до того ж, за рахунок наявності неподілених електронних пар на атомі Нітрогену, аміногрупи можуть виступати в ролі лігандів в реакціях комплексоутворення з іонами дорогоцінних металів, в тому числі, комплексів Pt(II), які містяться у розчині. Найкраще вилучення комплексів *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] відбувається в широкому діапазоні pH (3,5 – 7,1). Основна частина комплексів платини адсорбується за перші 10 – 30 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними.

Наведені результати свідчать про перспективність використання нанорозмірного магнетиту та композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ для створення магніточутливих адсорбентів комплексів *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ з водних розчинів, зокрема, при вирішенні медико – біологічних проблем та екологічних проблем.

1. Petranovska A. L., Abramov N. V., Turanska S. P., Gorbyk P. P., Kaminskiy A. N., Kussyak N. V.. Adsorption of cis-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite//Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2015.- V. 5 (3). – P. 275-285.

2. Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Сторожук Л.П., Горбик П.П., Чуйко О.О., Дзюбенко Л.С., Оранська О.І. Модифікування наночастинок магнетиту γ -амінопропілтриетоксисиланом рідинно-фазовим методом// Доповіді НАН України. – 2006. - №1. – С. 157-162.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА АК12Мг2Н

Каракуртки А.В., Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Гороховский А.С.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,
anyutikukr@gmail.com

Увеличение производственных мощностей в различных отраслях промышленности приводит к необходимости проведения мероприятий по обезвреживанию природных и техногенных загрязнителей с применением эффективных и доступных катализаторов. Среди множества материалов внимание исследователей привлекают оксидные каталитические системы, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на вентильных металлах, в частности Ti и Al [1]. В результате оксидирования в одном процессе возможно получение оксидной матрицы основного металла, в которую инкорпорированы каталитически активные оксиды металлов-допантов различной стехиометрии. Особенно перспективным является использование оксидных катализаторов на основе переходных металлов во внутрицилиндровом катализе двигателей внутреннего сгорания (ДВС) [2]. В ходе предыдущих исследований установлено, что материал металла-носителя и тип используемого электролита непосредственно влияют на особенности реализации технологического процесса получения оксидных покрытий, а также на состав и свойства каталитического материала [2, 3].

Целью работы: исследование особенностей формирования оксидных ПЭО-покрытий на высокоребристом сплаве алюминия в щелочных электролитах, содержащих соли переходных металлов (Co и Mn).

Методика исследований. Оксидные покрытия получали на прямоугольных образцах АК12М2МгН (содержание Si – 11,0...13,0 масс.%). Рабочая площадь образцов – 0,2 дм². Подготовка поверхности включала шлифовку наждачной бумагой, обезжиривание, травление, промывку теплой и холодной водой.

Покрытия формировали с использованием лабораторной установки, которая включала: электрохимическую ячейку с принудительным перемешиванием и охлаждением рабочего раствора, стабилизированный промышленный источник постоянного тока Б5-50, высокоомный вольтметр для контроля напряжения процесса обработки. Состав электролитов и режимы ПЭО приведены в табл. 1. Стадии ПЭО наблюдали визуально и фиксировали по показаниям приборов. Толщину полученных оксидных покрытий устанавливали гравиметрически с последующей верификацией полученных результатов с использованием микрометра.

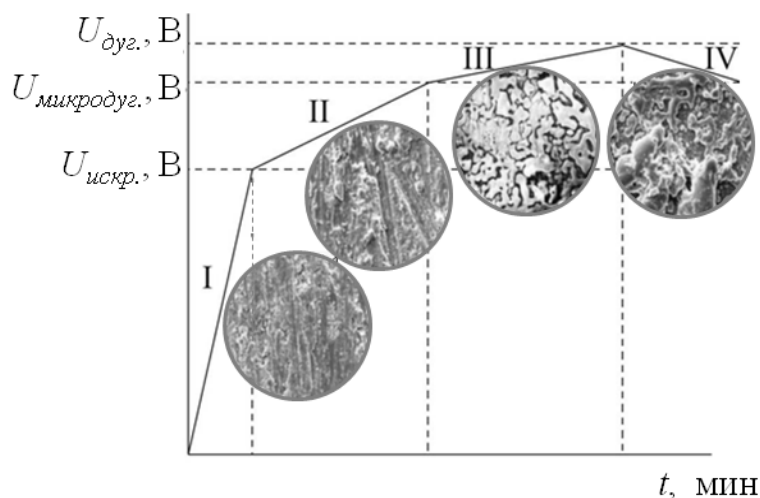
Таблица 1 – Состав электролитов и режимы формирования покрытий

Параметр	Электролит 1	Электролит 2
Состав, моль/дм ³	K ₄ P ₂ O ₇ – 0,4, CoSO ₄ – 0,1	KMnO ₄ – 0,005, NaOH
pH		
t, °C	20...25	
Плотность тока, А/дм ²	3...5	1
Время ПЭО, мин	30	

Морфологию поверхностных слоев исследовали с использованием СЭМ ZEISS EVO 40XVP. Химический состав покрытий определяли с помощью спектрометра INCA Energy 350. Топографию поверхностных слоев изучали с использованием атомно-силового микроскопа NT-206. Каталитическую активность оксидных материалов тестировали в модельных реакциях окисления СО и бензола [3]. Покрытия, сформированные на крышке поршня двигателя внутреннего сгорания КамАЗ, тестировали на лабораторном стенде кафедры двигателей внутреннего сгорания НТУ “ХПИ” [4].

Обсуждение результатов. Хронограммы напряжения ПЭО при формировании на сплавах алюминия оксидных покрытий в разработанных электролитах (табл. 1) имеют классический вид и разделены на характерные области (рис. 1 а): доискровую (I), искровую (II), микродугового (III), дуговых разрядов (IV).

В доискровой области (рис. 1 а, I) напряжение формирования стремительно растет в первые 2...3 минуты процесса ПЭО, а зависимость $U-t$ почти линейна, благодаря формированию барьерного оксида Al₂O₃. Пробой диэлектрической пленки соответствует началу искрения (рис. 1 а, I-II). Это сигнализирует о начале термохимических реакций, обеспечивающих включение компонентов электролита в состав оксидного слоя.

Рис. 1. Хронограмма напряжения системы Al | Al₂O₃, CoO_x

Выход на режим искрения для образцов из АК12М2МгН может составлять до 10 мин., напряжение – 120...125 В, что объясняется значительным количеством примесей в составе сплава, в частности Si. Область устойчивого искрения (рис. 1 а, II) характерна стабилизацией процесса ПЭО, напряжение составляет 140...150 В. Наиболее интенсивно инкорпорация допанта происходит в микродуговом режиме (рис. 1 а, III), напряжение обработки при этом остается практически неизменным.

Включение оксидов переходных металлов в состав поверхностных слоев визуализируется появлением участков произвольной формы фиолетового (для кобальта) и черного (для марганца) цвета. Постепенно смешанные оксидные системы равномерно покрывают всю поверхность обрабатываемого образца. Поэтому именно этот режим является оптимальным для синтеза оксидных покрытий с высоким содержанием допантов. Необходимо отметить, что в процессе ПЭО следует избегать перехода процесса в дуговой режим (рис. 1 а, IV), когда напряжение формовки резко увеличивается (до 170...180 В) с

возникновением дуг высокой напряженности, что может стать причиной нарушения целостности оксидного слоя и его частичного разрушения.

Включение допанта в состав синтезированных оксидных систем меняет морфологию поверхности обрабатываемых материалов (рис. 2). В результате ПЭО сплава АК12М2МгН в электролите 1 (рис. 2 а) образуются керамико-подобные мозаичные структуры. Инкорпорация кобальта в состав покрытий начинается с возникновения отдельных сфероподобных образований характерного сине-фиолетового цвета. В процессе обработки такие островковые структуры агломерируются и покрывают всю поверхность образца. В то же время ПЭО сплава АК12М2МгН в электролите 2 (рис. 2 б) позволяет обогащать поверхностный слой нестехиометрическими оксидами марганца, что способствует формированию более равномерной микроглобулярной структуры оксидного покрытия.

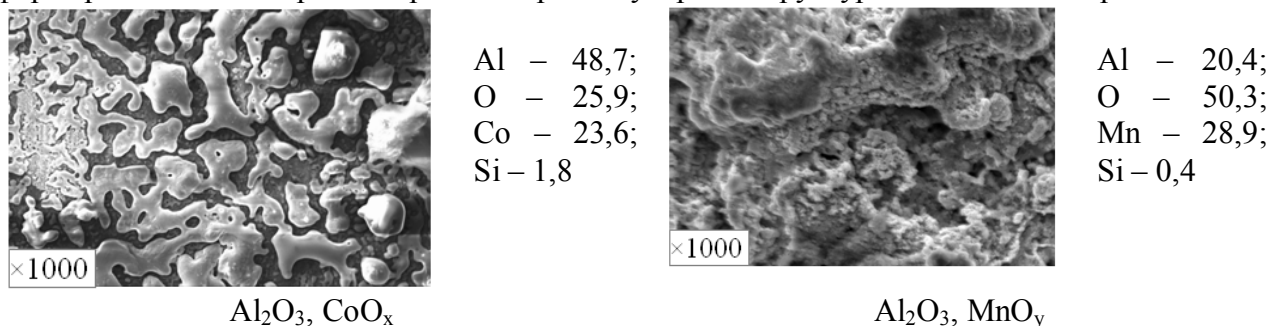


Рис. 2. Морфология поверхности и состав оксидных покрытий на АК12Мг2Н

Высокая степень развития поверхности при ПЭО сплава Al подтверждена результатами исследования топографии поверхности полученных оксидных покрытий методом сканирующей зондовой микроскопии (рис. 3).

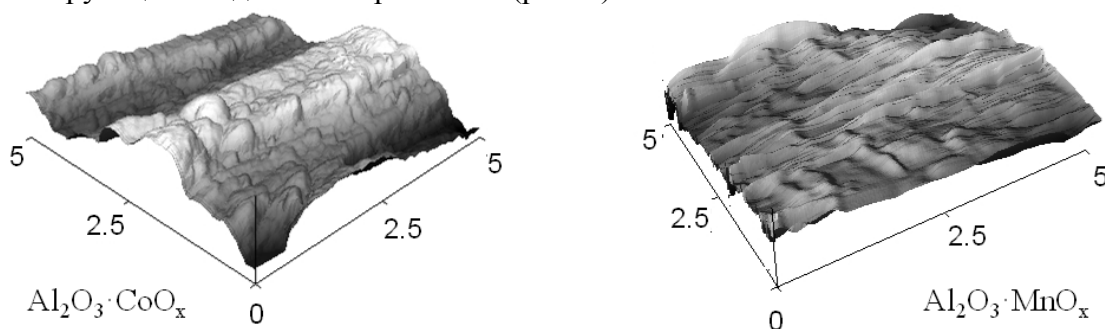


Рис. 3. 3D-карты поверхности оксидных покрытий. Область 5×5 мкм.

Тестирование каталитической активности полученных оксидных материалов показало их высокую каталитическую активность, которая не уступает контактам с содержанием драгоценных металлов [1, 3].

Стендовые испытания одноцилиндрового дизеля (системы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_y$) продемонстрировали снижение расхода топлива и уменьшение количества токсичных выбросов двигателя на различных режимах работы [4].

Выводы. ПЭО сплавов алюминия и титана в электролитах с добавлением солей Co и Mn позволяет получать покрытия смешанными оксидами различного состава и морфологии. Содержание допантов в матрице основного металла зависит от состава электролита и режимов ПЭО. Смешанные оксидные системы характеризуются развитой глобулярной поверхностью и высокими каталитическими свойствами, что позволяет рекомендовать их для обезвреживания токсикантов различного происхождения.

1. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Майба М.В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография. – Х.: НТУ “ХПИ”, 2015. – 176 с.

2. Ved’ M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D., Gorohivskiy A.S. Synthesis of Catalytic Cobalt-Containing Coatings on Alloy Al25 Surface by Plasma Electrolytic Oxidation // Chemistry,

Physics and Technology of Surface. – 2017. – Vol. 82, No. 1. – P. 73–79. doi: 10.15407/hftp08.01.073.

3. *Sakhnenko N., Ved M., Karakurkchi A., Galak A.* A study of synthesis and properties of manganese containing oxide coatings on alloy VT1-0 // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3/5 (81). – P. 37 – 43. doi: 10.15587/1729-4061.2016.69390.

4. *Парсаданов І.В., Сахненко М.Д., Хижняк В.О., Каракуркчі Г.В.* Підвищення екологічності дизелів шляхом внутрішньоциліндрової нейтралізації токсичних речовин відпрацьованих газів // Двигатели внутреннего сгорания. – 2016. – №2. – С. 63 – 67. doi: 10.20998/0419-8719.2016.2.12

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕПОКСИДНИХ СКЛОПЛАСТИКОВИХ ТРУБАХ

Карандашов О.Г., Авраменко В.Л., Підгорна Л.П.

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
avramenko@kpi.kharkov.ua

Дані дослідження проведені з метою отримання склопластиків на основі епоксидного зв'язного з підвищеною хімічною стійкістю та термостійкістю для використання їх при виготовленні труб, що призначені для транспортування різних хімічних середовищ з підвищеною температурою. Вивчено вплив вмісту твердників з різною хімічною природою на такі показники епоксидних матриць та склопластиків на їх основі, як коефіцієнт хімічної стійкості до дії різних агресивних середовищ, теплостійкість за Мартенсом, фізико-механічні властивості.

Розроблено декілька нових складів епоксидних зв'язних з підвищеною хімічною стійкістю, термостійкістю та показниками міцності, які вміщують: епоксидний олігомер Epicote 828, твердники різної хімічної природи: аліциклічний поліамин ізоферондіамін (ІФДА), аліфатичний амін BD Н 328 та ароматичний амін BD Н 400, прискорювач (каталізатор) УП-606/2, а також модифікатори у вигляді похідних оксипропілтриметоксисиланів. Встановлено, що вищезгадані епоксидні зв'язні дозволяють отримати якісні склопластикові вироби з високим руйнівним напруженням при кільцевому розтягу та добрим хімічним опором до дії таких агресивних середовищ, як 10% NaOH, 10% NaCl, 10% HNO₃ та дистильованої води при температурі до 100 °С.

Отримано на підприємстві ТОВ «Склопластиковые трубы» склопластикові труби на основі розроблених зв'язних та склоровінгу методом поздовжньо-поперечної косошарової намотки, які можуть використовуватися для транспортування різних хімічних середовищ при підвищеній температурі.

СЕЛЕКТИВНЕ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОНІВ Ag⁺, Au³⁺, Cu²⁺ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕЮ КОМПОЗИТУ Fe₃O₄/Al₂O₃

Киричук М. Ю.¹, Кусяк А. П.¹, Кусяк Н.В., Горбик П.П.²

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка, kirichuck.marina2014@yandex.ua

²Інститут хімії поверхні НАН України імені О.О.Чуйка

Сорбційний метод з використанням як природних, так і синтетичних сорбентів широко використовується для очищення природних і виробничих вод від забруднень, зокрема катіонів важких металів. Крім того, вилучення дорогоцінних металів може бути економічно доцільним. Застосування магнетиту в якості адсорбенту робить процес вилучення катіонів більш ефективним, а шляхом його модифікування можна підвищити адсорбційну ємність та селективність вилучення катіонів.

Метою нашої роботи стало дослідження селективного вилучення іонів Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} з водних розчинів поверхнею композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Модифікацію поверхні наночастинок магнетиту проводили рідинно-фазовим способом – ізопропілатом алюмінію $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ в ізопропіловому спирті [1].

В результаті реакції поліконденсації поверхня магнетиту набувала амфотерного характеру за рахунок Al-O(H) - груп. Враховуючи те, що в результаті синтезу утворюється моношар гідроксиду алюмінію, можна припустити, що реакція поліконденсації відбувається за схемою:



Отриману модифіковану поверхню було досліджено методом ІЧ-Фур'є спектроскопії. В ІЧ-Фур'є спектрах чистого оксиду алюмінію і отриманих зразках спостерігається ідентичність піків смуг, які відповідають за деформаційні коливання груп Al-O в діапазоні $600 - 700 \text{ см}^{-1}$, а також валентні коливання Al-OH груп в діапазоні $1400 - 1600 \text{ см}^{-1}$ і $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$, що дає можливість зробити припущення про утворення моношару гідроксиду алюмінію на поверхні магнетиту в результаті синтезу[2].

В ході проведення дослідження для утворення сприятливого рН середовища використовували ацетатно-аміачні буферні розчини. Адсорбційну ємність (A , мг/г), коефіцієнт розподілу (E , мл/г) та ступінь вилучення (R ,%) визначали із застосуванням атомно-абсорбційної спектроскопії (С-115-ПК), при довжині аналітичної лінії лампи: $\lambda_{\text{Au}}^{3+} = 242,7 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{Ag}}^+ = 338,3 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{Cu}}^{2+} = 327,4 \text{ нм}$ відповідно [3].

При дослідженні селективного вилучення катіона Ag^+ у парі із Cu^{2+} при збільшенні C (Cu^{2+}) навіть до $0,1 \text{ мг/л}$ спостерігається зменшення вилучення Ag^+

Таблиця 1

Адсорбція Ag^+ при сумісному знаходженні Cu^{2+} поверхнею $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}(\text{Ag}^+)$, мг/л	$\text{C}(\text{Ag}^+)$, мг/л	$\text{C}(\text{Cu}^{2+})$, мг/л	A , мг/г	E , мл/г	R , %	pH
1,557	0,06	0,000	0,25	4158	96,15	6
1,678	0,401	0,100	0,213	530	76,1	6
1,730	0,453	0,500	0,213	469	73,82	6
1,430	0,509	2,000	0,177	347	67,58	6
1,913	0,725	5,000	0,198	273	62,10	6
1,848	0,886	10,000	0,16	180	52,06	6
1,911	1,062	50,000	0,142	133	44,43	6

За отриманими результати можна побачити конкуруючий вплив іонів Ag^+ на кількісне вилучення іонів Cu^{2+} з водних розчинів при $\text{pH} = 8$.

Таблиця 2

Адсорбція Cu^{2+} при сумісному знаходженні Ag^+ поверхнею $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}(\text{Cu}^{2+})$, мг/л	$\text{C}(\text{Cu}^{2+})$, мг/л	$\text{C}(\text{Ag}^+)$, мг/л	A , мг/г	E , мл/г	R , %	pH
5,405	2,09	0,000	0,55	264	61,28	8
5,043	2,13	0,100	0,48	227	57,68	8
5,278	2,33	0,500	0,49	210	55,78	8
5,121	2,21	1,000	0,49	220	56,94	8
5,290	2,590	5,000	0,450	174	51,04	8
5,123	2,38	20,000	0,46	192	53,50	8
5,241	2,24	50,000	0,50	223	57,22	8
5,630	2,55	100,000	0,51	201	54,71	8

Дані результати свідчать, що при використанні композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ кількісному вилученню іонів Cu^{2+} не чинять конкуруючого впливу іони Au^{3+} при $\text{pH} = 8,5$.

Таблиця 3

Адсорбція Cu^{2+} при сумісному знаходженні Au^{3+} поверхнею $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}(\text{Cu}^{2+})$, mg/l	$\text{C}(\text{Cu}^{2+})$, mg/l	$\text{C}(\text{Au}^{3+})$, mg/l	A, mg/g	E, ml/g	R, %	pH
5,040	1,083	0,000	0,66	609	78,51	8,5
4,984	1,196	0,100	0,63	528	76,00	8,5
4,871	1,052	0,500	0,64	605	78,40	8,5
5,363	0,913	1,000	0,74	812	82,98	8,5
5,374	1,262	2,500	0,69	543	76,52	8,5

А кількісному вилученню іонів Au^{3+} іони Cu^{2+} не чинять конкуруючого впливу, скоріше проявляють сумісну дію при pH = 8,5.

Таблиця 4

Адсорбція Au^{3+} при сумісному знаходженні Cu^{2+} поверхнею $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}(\text{Au}^{3+})$, mg/l	$\text{C}(\text{Au}^{3+})$, mg/l	$\text{C}(\text{Cu}^{2+})$, mg/l	A, mg/g	E, ml/g	R, %	pH
5,046	3,273	0,000	0,296	90,284	35,14	8,5
5,788	3,511	0,100	0,380	108,089	39,34	8,5
5,758	3,489	0,500	0,378	108,39	39,41	8,5
6,140	3,758	1,000	0,397	105,641	38,79	8,5
6,075	3,368	2,500	0,451	133,957	44,56	8,5

1. Кусяк А. П., Петрановська А. Л., Туранська С. П., Горбик П. П. Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини нанокompозитами магнетит–оксид кремнію (титану, алюмінію) // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2014.- Т. 12, № 3. - с. 451–467.

2. Киселёв А.В., Лыгин В.И. ИК-спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука. – 1972. – с. 459.

3. Кусяк А.П., Петрановська А.Л., Пилипчук Є.В., Горбик П.П. Адсорбція іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ // Тези Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» – Київ, 2015. – 259 с.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЛІТІЮВАННЯ/ДЕЛІТІЮВАННЯ НАНОКЛАСТЕРІВ $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$

Куць В.С.

Інститут хімії поверхні ім.О.О. Чуйка, kutsvs08@rambler.ru

Відомо [1-3], що процес літійовання/делітійовання електродних матеріалів на основі електрохімічних сплавів кремнію з літєм супроводжується виникненням сильної анізотропної механічної напруги, що призводить до періодичного збільшення в 2-3 рази об'єму системи Li/Si, внаслідок чого порушується струмовідвід та погіршуються кількісні та якісні електрохімічні характеристики (зменшення величин зворотної ємності, кількості заряд-розрядних циклів та кулонівської складової першого циклу). В ряді робіт [2,3] показано, що подрібненням суміші кремнію з графітом у високошвидкісному вібротліні або осадженням (адсорбцією) атомів вуглецю з газової фази призводить до утворення Si/C-композитів. В цих роботах встановлено, що найкращі експлуатаційні характеристики мають електродні матеріали на основі Si/C-композитів, в яких концентрація вуглецю близька до 30%. Одержані експериментальні дані підтверджені нами квантовохімічним дослідженням процесів літійовання/делітійовання на модельних кластерах Si_{13} [4] та Si_{13}C_m ($m=0,6,10,13,18,26,39,45$) [5]. Аналіз одержаних в роботі [5] структур нанокompозитів Si_{13}C_m було встановлено, що при послідовному впровадженні атомів вуглецю C в нанокластер Si_{13}

утворюються фулереноподібні нанокластери. Як приклад, на рис.1а приведені одержані фулереноподібні структури нанокластерів Si_{13}C_6 , $\text{Si}_{13}\text{C}_{10}$ та $\text{Si}_{13}\text{C}_{13}$. Можливість утворення фулереноподібних структур композитів Si_nC_n була доведена авторами роботи [6] на основі квантовохімічних розрахунків взаємодії n фрагментів $(\text{Si}-\text{C})$ ($n=12,16,18,22,28,36$). В даній роботі проведено квантово-хімічне дослідження електронної будови нанокластерів Si_{12}C_m ($m=0,2,4,6,8,10,12$). Просторова будова нанокластерів Si_{12} узгоджується зі структурою найбільш стабільного ізомера нанокластера Si_{12} одержаної методом *ab initio* (DFT, UHF) [7].

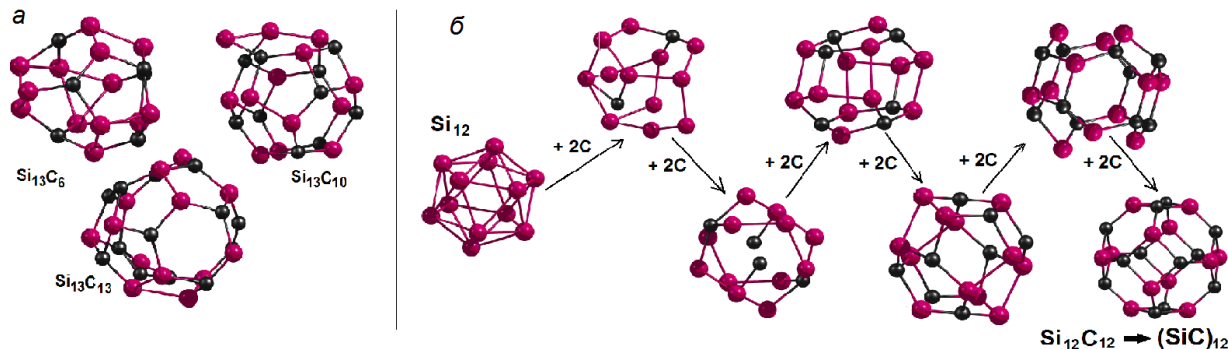


Рис.1. а)- Структури утворені при впровадженні 6, 10 та 13 атомів вуглецю в нанокластер Si_{13} [5]; б)- Структура нанокластерів Si_{12}C_m ($m=0,2,4,6,8,10,12$).

Для всіх досліджуваних в роботі Si/C наносистем розраховували електронну будову, оптимізовану геометричну структуру, зарядову густину (ρ) на атомах, величини енергій граничних молекулярних орбіталей (вищих зайнятих $E_{\text{ВЗМО}}$ та нижчих вільних $E_{\text{НВМО}}$), а також зміни об'ємів (V) електроактивної кремній-вуглецевої матриці субкластерів $(\text{SiC})_{12}$ в нанокластерах $(\text{SiC})_{12}\text{Li}_m$ в процесах літіювання/делітіювання. Всі розрахунки виконані методом PM7 (програма MOPAC 2016, Version 17.068W 64BITS).

На рис.1б приведені одержані нами найбільш стабільні структури ізомерів нанокластерів Si_{12}C_m ($m=0,2,4,6,8,10,12$) при послідовному впровадженні двох атомів вуглецю (2C) в нанокластер Si_{12} . Структура кінцевого композиту $(\text{SiC})_{12}$ повністю (по кількості чотирьох та шестичленних циклів, по кутам та довжинам зв'язків, а також спектрів ІЧ) адекватна структурі композита $(\text{SiC})_{12}$ одержаний авторами роботи [17]. Як видно з табл.1, впровадження послідовно кожних двох атомів вуглецю (2C) в кремнієвий кластер Si_{12} змінює на практично постійні величини як об'єми, так і енергії зв'язування нанокластерів Si_{12}C_m ($m=2,4,6,8,10,12$) (на $22 \pm 2,7 \text{ \AA}^3$ та $-248 \pm 5 \text{ eV}$, відповідно). В кінцевому композиті $(\text{SiC})_{12}$ концентрація вуглецю становить 29,96 % від загальної маси, величини енергій граничних орбіталей рівні $E_{\text{ВЗМО}} = -8,867$ та $E_{\text{НВМО}} = -2,191 \text{ eV}$, що вказує на чітко виражену електрон-акцепторну властивість такої структури. Теоретична питома ємність Si/C -композитів визначена за формулою $Q_{\text{Si/C}} = \alpha_{\text{C}}Q_{\text{C}} + \alpha_{\text{Si}}Q_{\text{S}}$ [3] (де α_{C} , α_{Si} , $Q_{\text{C}}=372$ та $Q_{\text{Si}}=4200 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ – відповідно мольні долі та теоретичні питомі ємності вуглецю та кремнію) величина порядку $3000 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. Отже, Si/C композити являються дуже привабливим електродним матеріалом для використання в літійових акумуляторах.

Таблиця 1. Розраховані величини енергій зв'язування $E_{\text{ЗВ}}$, та енергій граничних молекулярних орбіталей ($E_{\text{ВЗМО}}$ та $E_{\text{НВМО}}$), ширина забороненої зони $\Delta E = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$, величини об'ємів кремній-вуглецевої матриці V_{SiC} та концентрація атомів вуглецю C (в %) при впровадженні в нанокластер Si_{12} .

	$E_{\text{ЗВ}}, \text{ eV}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{ eV}$	$E_{\text{НВМО}}, \text{ eV}$	$\Delta E, \text{ eV}$	$V_{\text{SiC}}, \text{ \AA}^3$	% C
Si_{12}	-1193,71781	-9,447	-5,104	5,343	351,92	0,00
$\text{Si}_{12} \text{C}_2$	-1445,82661	-8,129	-3,171	4,958	375,04	6,65
$\text{Si}_{12} \text{C}_4$	-1689,04597	-8,876	-3,488	5,388	394,64	12,47
$\text{Si}_{12} \text{C}_6$	-1938,05776	-8,901	-3,339	5,562	421,21	17,62

Si₁₂ C₈	-2185,03872	-8,837	-3,028	5,809	446,54	22,19
Si₁₂ C₁₀	-2431,81917	-8,819	-2,569	6,250	466,01	26,27
Si₁₂ C₁₂	-2681,43996	-8,867	-2,191	6,676	484,41	29,96

Враховуючи, що поверхневий електростатичний потенціал в наноккомпозиті (SiC)₁₂ має як нуклеофільні (поблизу атомів кремнію), так і електрофільні (поблизу атомів вуглецю) області, то з великою вірогідністю можна передбачити утворення, внаслідок електростатичної взаємодії між атомами кремнію і вуглецю різних кластерів (SiC)₁₂, асоціативних агломератів типу n(SiC)₁₂.

На рис.2 приведені розрахованих (метод РМ7) нами структури агломератів, а також загальні енергії зв'язування E_{ЗВ} та значення енергій граничних молекулярних орбіталей. Встановлено, що в агломератах n(SiC)₁₂ нанокластери (SiC)₁₂ знаходяться один від одного на відстані 3,5 – 4,0 Å. Зі збільшенням кількості нанокластерів (SiC)₁₂ в агломераті n(SiC)₁₂ збільшуються як електрон-донорні, так і електрон-акцепторні властивості утворених агломератів, причому порівняння величин E_{ВЗМО} і E_{НВМО} вказує на їх чітко виражену електрон-акцепторну здатність. Необхідно відмітити, що з ростом ступеня агрегації (n=2,3,4,6) енергія утворення агломератів n(SiC)₁₂ $\Delta E_{n=2,3,4,6} = E(n(SiC)_{12}) - n \cdot E(SiC)_{12}$ збільшується відповідно на -0,2209, -0,56215, -0,95091 та -2,072692 eВ і узгоджується зі збільшенням числа контактів взаємодії і контролюється ентропійним (частотним) фактором.

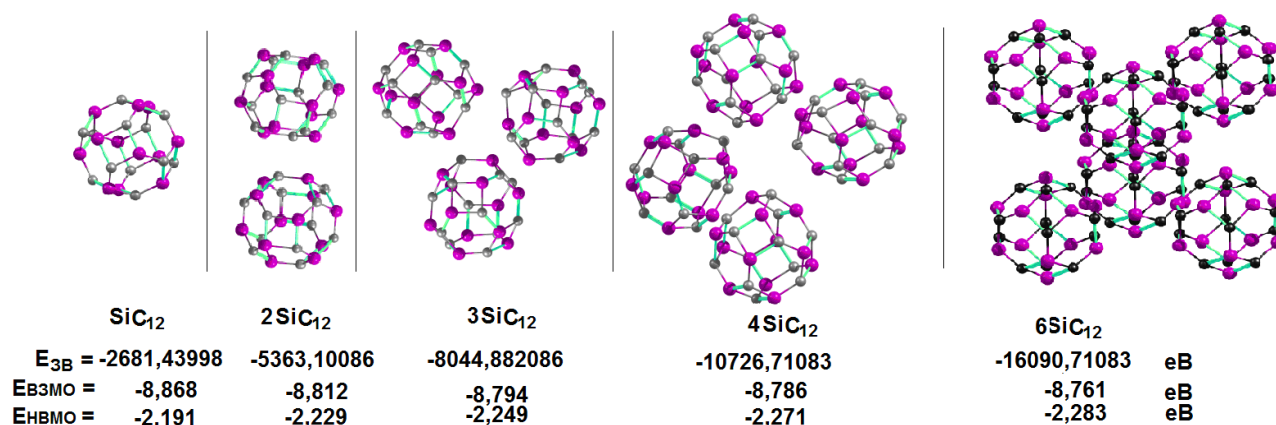


Рис.2. Асоціативні агломерати наноккомпозитів n(SiC)₁₂.

Аналіз розподілу електронної густини показав, що в наноккомпозиті (SiC)₁₂ атоми літію координуються поблизу вуглецевих атомів, причому процес літіювання практично не впливає на геометричну будову (SiC)₁₂ (на довжини зв'язків Si-C та величини кутів чотирьох- і шести-членних циклів початкової структури (SiC)₁₂, а також на об'єми електроактивної кремній-вуглецевої матриці V_{(SiC)₁₂Li_m}). Електронна густина переноситься від атомів літію на кременій-вуглецеву матрицю, причому середній заряд на атомах літію становить +(0,8±0,1)e. Отже, процес літіювання приводить до утворення іонної структури [(SiC)₁₂^{-Δρ}...Li_m^{+Δρ}]. При делітіюванні (SiC)₁₂Li_m повністю відновлюється початкова структура нанокластера (SiC)₁₂. Об'ємні розміри кремній-вуглецевої матриці V_{SiC12} при заряд/розрядних процесах залишаються, стабільними з точністю 1%. Отже в таких системах відсутні періодичні коливання механічних напруг, а значить стабілізуються кількісні та якісні електрохімічні характеристики електродних матеріалів на основі наноккомпозитів (SiC)₁₂. При літіюванні агломератів n(SiC)₁₂ утворюються композити n(SiC)₁₂Li_m (m/n<2), в яких позитивні заряди також зосереджені на атомах літію. При m/n>40 на деяких атомах літію появляються від'ємні заряди, що свідчить про утворення металічної фази в підсистемі Li_m.

ВИСНОВКИ. 1. Квантово-хімічними розрахунками процесів взаємодії кремнієвих нанокластерів Si_n з атомами вуглецю показана можливість одержання Si/C-композитів фулененоподібної структури. Встановлено, що нанокластери $(\text{SiC})_{12}$ можуть утворювати стабільні асоціативні агрегати $m(\text{SiC})_{12}$, які мають більш високу спорідненість до електрону ніж мономери. **2.** Заряд/розрядні процеси практично (з точністю 1%) не впливають на величини об'ємів кремній-вуглецевих композитів $(\text{SiC})_{12}$ та $m(\text{SiC})_{12}$. Отже, електрохімічні характеристики електродів на їх основі будуть стабільними при значному збільшенні кількості заряд/розрядних циклів.

1. Yang, J., Wang, B. F., Wang, K., Liu, Y., Xie, J. Y., & Wen, Z. S.. Si/C composites for high capacity lithium storage materials. // *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2003) 6(8), A154-A156.

2. Hochgatterer N.S., Schweiger M.R, Koller S., Raimann P.R., Wöhrle T., Wurm C., Winter M. Silicon-graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of binder chemistry on cycling stability. // *Electrochem. Solid State Lett.*, 11 (2008), p. A76.

3. Roginskaya Y. E., Kulova T. L., Skundin, A. M., Bruk M. A., Klochikhina A. V., Kozlova N. V., & Loginov B. A. The structure and properties of a new type of nanostructured composite Si/C electrodes for lithium ion accumulators. // *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, (2008), 82(10), 1655-1662.

4. Куксенко С.П., Куць В.С., Тарасенко Ю.А., Карпель Н.Т.. Электрохимические исследования и квантовохимические расчеты системы Si_nLi_m // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2011. – Т. 2, № 3. – С.221–228.

5. Kartel M.T., Kuts V.S., Grebenyuk A.G., Tarasenko Yu.A. Comparative Quantum chemical examination of lithiation/delithiation processes in Si_n nanoclusters and C_mSi_n nanocomposites // *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2015, T.6, №1, P.32-41).

6. Wang R., Zhang D., Liu C. Theoretical prediction of a novel inorganic fullerene-like family of silicon-carbon materials. // *Chemical Physics Letters*. -2005. V. 411.-P.333–338.

7. Zhu X.L., Zeng X.C., Lei Y.A., Pan B. Structures and stability of medium silicon clusters. II. *Ab initio* molecular orbital calculations of Si_{12} – Si_{20} // *J. Phys.* – 2004. – V. 120, N 19. – P. 8985–8965.

ЗАХИСНІ ЕПОКСИДНО-НЕОРГАНІЧНІ НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ, ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Леонова Н.Г., Вікулова І.Ю., Жильцова С.В.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, n.leonova@donnu.edu.ua

Метали, які використовують у техніці, піддаються руйнуванню під дією навколишнього середовища. Найбільш розповсюдженими видами руйнування є атмосферна, підземна, морська корозія, а також корозія, яку викликають агресивні середовища. Основним засобом захисту металів від дії чинників корозії є використання полімерних покриттів. Зокрема, покриття на основі епоксидно-полісилоксанових композитів забезпечують стійкість до корозії завдяки їх бар'єрним властивостям, високій адгезії до металів, хімічній інертності і зручності застосування за температури навколишнього середовища.

Метою даної роботи було отримання епоксидно-неорганічних нанокompозитних покриттів на основі дигліцидилового етеру дициклогексилпропану та частинок наповнювача, одержаних гідролітичною поліконденсацією тетраетоксисилану або тетрабутоксититану, та встановлення захисних характеристик синтезованих матеріалів. Тверднення полімерної складової проводили катіонною полімеризацією в присутності каталізаторів на основі трифториду бору як за кімнатної (холодне тверднення), так і за підвищених температур (гаряче тверднення).

Встановлено, що композитні покриття мають підвищені значення мікротвердості та високу міцність при ударі. Наявність наповнювача сприяє підвищенню адгезії покриттів до алюмінієвого сплаву Д16. Синтезовані композити з невисоким вмістом нанонаповнювача (до 3 мас.%) є стійкими до дії розчинів нітратної і сульфатної кислот та гідроксиду натрію, характеризуються високою міцністю при ударі та підвищеною адгезією до алюмінієвого сплаву Д16.

Електрохімічна оцінка антикорозійних властивостей полімерних покриттів вказує на те, що захисні властивості композитів залежать від умов їх одержання і від використаного наповнювача. Покриття завтовшки 10 мкм на основі епоксидно-полісилоксанових композитів, одержаних за кімнатної температури, забезпечують ефективність антикорозійного захисту алюмінієвого сплаву Д16 до 75 % (при вмісті наповнювача 1–1,5 мас.%), а гарячого тверднення – понад 99 % (при вмісті полісилоксанових частинок 0,5–2,5 мас.%). Ефективність антикорозійного захисту композитних покриттів холодного тверднення завтовшки 20 мкм становить від 96 до 99 %. При цьому поверхня металу не потребує попередньої обробки та активації перед нанесенням покриття. Показано, що епоксидно-титанові композити гарячого тверднення також характеризуються високим рівнем електрохімічного захисту і можуть бути використані як антикорозійні покриття для алюмінієвих сплавів. Оптимальний склад композиту для забезпечення антикорозійного захисту 98 % відповідає системі з вмістом діоксиду титану 1,5 мас.%.

Таким чином, одержані композитні покриття характеризується високою хімічною стійкістю, підвищеною адгезією до алюмінієвого сплаву Д16 та забезпечують його ефективний антикорозійний захист.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ C_2H_5OH НА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ INSE

Поцілуйко. Р.Л., Цибуленко. Ю.М., Боледзюк В.Б.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення

Шаруваті кристали InSe характеризується критично високою степеню іонності зв'язків. Це в свою чергу приводить до високих значень анізотропії провідності, а різниця компонентів паралельно і перпендикулярно кристалографічній осі c при пониженні температури збільшується. Було приведено вимірювання параметра анізотропії провідності при $T = 80$ К початкових та витриманих в спирті на протязі п'яти місяців зразків InSe.

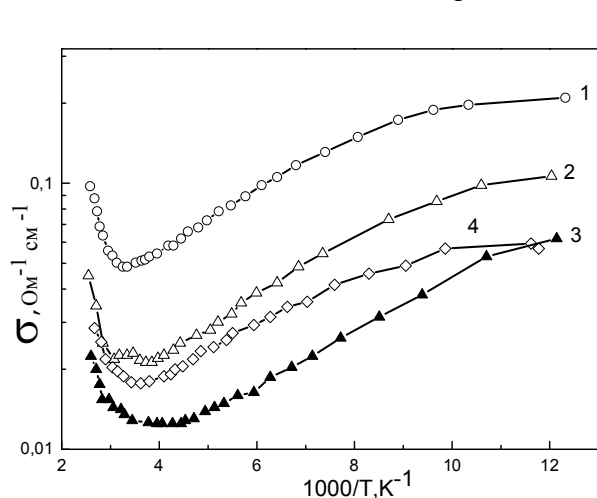


Рис.1. Температурні залежності $\sigma_{\perp c}(T)$

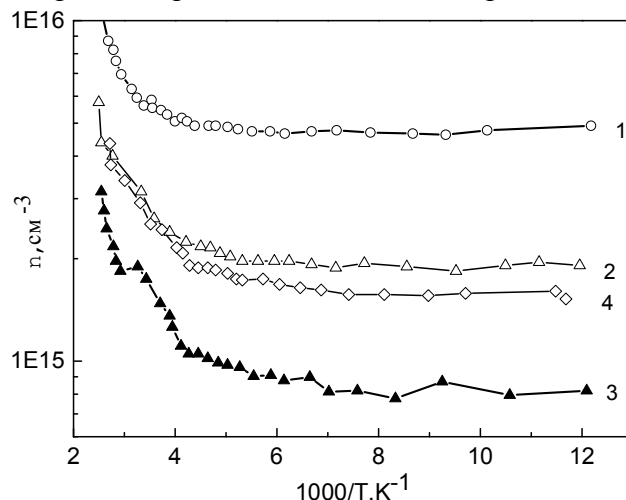


Рис.2. Температурні залежності $n(T)$

Аналізуючи температурні залежності $\sigma_{\perp c}(T)$ і $n(T)$ можна зробити висновок, що з ростом температури для всіх зразків спостерігається незначна зміна n і відбувається

монотонне збільшення $\sigma_{\perp c}$, що дає підставу говорити про металічний тип провідності досліджуваних зразків. При $T \geq 293$ К провідність набуває типовий напівпровідниковий характер в наслідок різкого зростання концентрації носіїв заряду n .

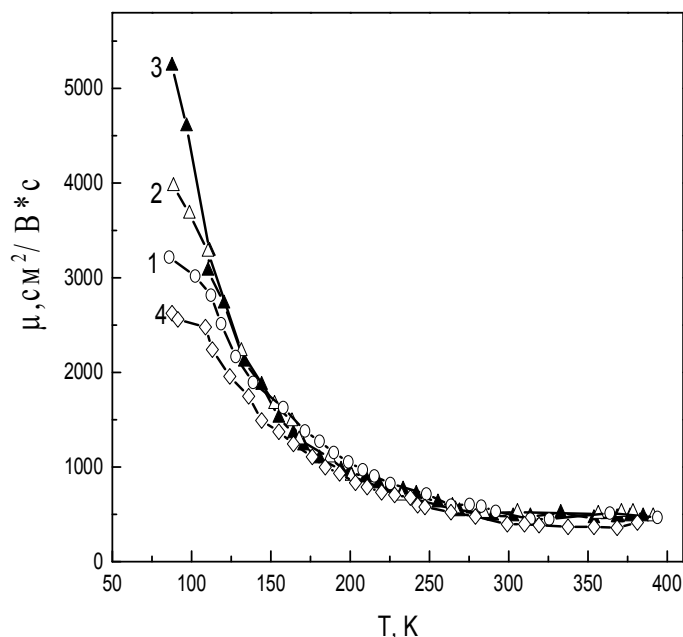


Рис.3. Залежність рухливості електронів μ_c від температури

Одержана експериментальна залежність рухливості електронів μ_c від температури рис.3 являється типовою для шаруватих кристалів InSe та інтеркалянтів на його основі. Криві 1-4 монотонно спадають в температурному інтервалі 80-400 К без зміни кута нахилу відносно температурної осі $\mu_c(T)$ визначається взаємодією носіїв з тепловим коливанням решітки, які поляризовані вздовж нормалі до площини шарів. Температурну залежність $\mu_c(T)$ рис. для чистих і інтеркальованих зразків можна пояснити за допомогою розсіювання на оптичних гомополярних фононах $\hbar\omega=14,3$ меВ.

На рис. 1-3 представлені температурні залежності концентрації вільних електронів (n), електропровідності ($\sigma_{\perp c}$), і електронної рухливості (μ_c) вздовж шарів для чистих і витриманих в спирті зразків InSe. Як бачимо для інтеркальованих спиртом протягом трьох місяців кристалів InSe відбувається зменшення електропровідності вздовж шарів і пониження концентрації вільних електронів, рухливість при цьому залишається незмінною. Із збільшенням часу витримки зразків у спирті, а відповідно збільшення концентрації впровадженого спирту, спостерігається зворотній процес - значення $\sigma_{\perp c}$ і n починають збільшуватися. Зменшення даних параметрів при фіксованій температурі із збільшенням концентрації інтеркалянта ймовірно може пояснити утворенням в процесі впровадження молекул спирту між шарового тиску і дефектів деформації. Впровадження молекул етилового спирту зосереджуються основним чином в між шаровому просторі і заповнюють точкові і просторові дефекти в кристалі, де мають місце розірвані зв'язки. На початку процесу впровадження, коли концентрація інтеркальованих молекул спирту мала, в даних областях інтеркалянт утворює додаткові структурні дефекти, які приводять до утворення малих акцепторних рівнів в забороненій зоні InSe, витриманих в етиловім спирті на протязі п'яти місяців, спостерігається збільшення концентрації і відповідний їй ріст електропровідності, це можливо зумовлено збільшенням концентрації та подальшим впорядкування інтеркалянта в між шаровім просторі. Враховуючи будову молекули C_2H_5OH і структуру шаруватих кристалів напевно впорядкування відбувається у вигляді *просторових ланцюгів*, подібно впорядкування молекул йоду в InSe. Також важливо враховувати результати досліджень гідрованих кристалів InSe, оскільки характерною особливістю гідроксильної групи спиртів являється рухливість атома водню, що пояснюється електронною будовою гідроксильної групи.

ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ІОНТРОННИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОРОШКІВ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ GaSe І ІОННИХ СОЛЕЙ MeNO_3 (Me= K, Rb)

Ткачук І.Г., Бахтінов А.П., Водоп'янов В.М., Нетьяга В.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М. Францевича НАНУ, Чернівецьке відділення, chimsp@ukrpost.ua

Створення іонтронних матеріалів на основі 2D напівпровідникових шаруватих кристалів і матеріалів з іонною провідністю – новий напрямок сучасного матеріалознавства. На відміну від традиційних МОН структур для реалізації ефекту поля в цих матеріалах використовуються напівпровідниковий канал з 2D провідністю, нанорозмірні (з товщиною < 10 нм) шари оксидів металів і електроліту. Гігантська напруженість електричного поля в цих матеріалах виникає при прикладанні до них невисокої (\sim декількох В) постійної напруги в місцях локалізації електричного подвійного шару, створеного носіями заряду напівпровідника і іонами електроліту. Поле сильно впливає на електричну провідність і оптичні властивості іонтронних матеріалів.

В останніх роботах для створення таких матеріалів використовувались рідкі електроліти і гелі з іонною провідністю. Ми вперше використали для формування іонтронних матеріалів тверді електроліти – іонні солі MeNO_3 (Me= K, Rb) і шаруваті кристали A_3B_6 . В даній роботі представлені результати дослідження структури, складу і електричних властивостей наноккомпозитних матеріалів, створених на основі порошків шаруватого кристалу GaSe і іонних солей MeNO_3 (Me= K, Rb). Порошки GaSe отримували за допомогою ультразвукового диспергатора з вирощених методом Бріджмена шаруватих кристалів.

Наноккомпозиційні структури формувались пресуванням сумішей порошків напівпровідника і іонних солей при різних температурах. Імпедансні дослідження показали суттєву різницю між властивостями наноккомпозитів, створених на основі окислених порошків GaSe і сумішей окислених порошків GaSe з іонними солями. Різниця імпедансних спектрів для цих наноккомпозитів пов'язана з різною структурою границь між зернами. Встановлено формування оксидів Ga і Se на деформованих поверхнях зерен і на границях між ними. Комплексний імпеданс іонтронного наноккомпозитного матеріалу визначається його структурою, яка формується в результаті змочування розплавленою іонною сіллю окислених ван-дер-ваальсівських поверхонь і бокових граней зерен і визначає іонну провідність на дефектних гетерограницях “іонна сіль – нанорозмірний оксид”. Особливості формування, хімічний склад і морфологія нанорозмірних оксидів і іонних наноструктур встановлені методами рентгенівської дифракції, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, раманівського розсіяння світла і скануючої АСМ. В імпедансних спектрах іонних наноккомпозитів $\text{GaSe} < \text{KNO}_3 >$, сформованих шляхом впровадження розплаву іонної солі KNO_3 в GaSe, спостерігаються прямолінійні ділянки в низькочастотній області, які залежать від величини прикладеної постійної напруги. Як і для розплавів чистих іонних солей MeNO_3 , ця особливість для наноккомпозитів не спостерігається при значеннях напруги $> 4\text{В}$, що зазвичай пов'язано з розпадом електролітів. Ці результати дозволяють асоціювати особливості в імпедансних спектрах $\text{GaSe} < \text{MeNO}_3 >$ з транспортом іонів, який має місце при сформованих границях типу “іонна сіль-оксид-напівпровідник” між зернами наноккомпозиту. При освітленні іонтронних наноккомпозитів світлом з області оптичного поглинання GaSe спостерігалась сильна залежність величини їх електричного імпедансу від величини прикладеної постійної напруги. Аналіз імпедансних спектрів показує, що цей ефект пов'язаний з зміною стану електричного подвійного шару на границях між зернами за рахунок нерівноважних електричних носіїв, генерованих при поглинанні світла в зернах напівпровідника. Внаслідок цього змінюється напруженість електричного поля в області цього шару, яке впливає на перенос електричних носіїв через енергетичні бар'єри між зернами.

ГИДРАТИРОВАННОСТЬ СЛОЯ ШТЕРНА МИЦЕЛЛ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ПО ДАННЫМ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Фарафонов В.С., Лебедь А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, farafonov@karazin.ua

Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ широко используются в качестве сред для проведения химических процессов. Адсорбируясь на поверхности мицелл (т.е. в их слое Штерна), молекулы вещества попадают в среду со свойствами, отличными от свойств объемной фазы. Поэтому знание состава слоя Штерна разных мицелл (в частности, содержания в нем воды) имеет большое значение при планировании мицеллярно-катализируемых процессов. Однако экспериментальное его измерение возможно только косвенными методами с применением упрощенных теоретических моделей мицелл для трактовки результатов. Поэтому имеющиеся данные отрывочны и носят приближенный характер.

С другой стороны, метод молекулярно-динамического (МД) моделирования позволяет напрямую вычислить эту характеристику через рассмотрение системы на микроскопическом уровне. Нами проведено МД моделирование мицелл распространенных ионогенных ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН) и цетилтриметиаммоний бромида (ЦТАБ). Для вычисления межзатомных взаимодействий было использовано полноатомное силовое поле OPLS-AA. Валидированные потенциальные модели ПАВ взяты из предыдущих работ [1,2]. Вода описывалась моделью SPC.

Моделировались мицелла ДСН с числом агрегации 60 и мицелла ЦТАБ с числом агрегации 80. Эти значения соответствуют экспериментальным данным в широком интервале концентраций при стандартных условиях. Водой Мицелла была размещена в ячейке с водой размером 8,0 нм (ДСН) или 9,7 нм (ЦТАБ). Моделирование длилось 10 нс.

По результатам моделирования был вычислен параметр полярности H мицелл. Для мицеллярных растворов ПАВ он равен объемной доле воды в слое Штерна мицелл. Использовалось следующее выражение:

$$H(d) = \frac{V_{water}}{V_{Stern\ layer}} = \frac{N_{water}(d) \cdot V_{1mol}}{S_{core} \cdot d}$$

Значение H зависит от принятой толщины слоя Штерна, d . Объем воды в нем, V_{water} , вычислялся исходя из объема 1 молекулы, $V_{1mol} = 30 \text{ \AA}^3$, и их количества, N_{water} . Объем слоя Штерна, $V_{Stern\ layer}$, оценивался как произведение площади поверхности углеводородного ядра мицеллы, S_{core} , на толщину слоя. В случае ЦТАБ α -метиленовые группы были отнесены в состав головных групп и не учитывались при вычислении S_{core} . Результаты расчетов приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Вычисленные значения параметра полярности H мицелл.

$d, \text{ \AA}$	5	6	7	8	9	10
ДСН	0,33	0,49	0,60	0,67	0,74	0,81
ЦТАБ	0,34	0,40	0,52	0,58	0,63	0,69

Видно, что значения для ДСН заметно (в среднем на 0,1) превышают значения для ЦТАБ, что говорит о несколько большей гидратированности мицелл ДСН, в согласии с экспериментальными оценками. Экспериментальные оценки H мицелл ДСН равны 0,66 [3] и 0,68 [4], что соответствует толщине слоя $d \sim 8 \text{ \AA}$.

1. Farafonov V.S., Lebed A.V. Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. // Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser. – 2016. – 27, № 50. – С. 25–30.

2. Farafonov V.S., Lebed A.V. Developing and validating a set of all-atom potential models for sodium dodecyl sulfate. // J. Chem. Theory Comp. – 2017. – DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00181
3. Bales B. L., Messina L., Vidal A., Peric M. Precision Relative Aggregation Number Determinations of SDS Micelles Using a Spin Probe. A Model of Micelle Surface Hydration. // J. Phys. Chem. B – 1998. – 102, № 50. – С. 10347–10358.
4. Lebedeva N., Bales. B. L. Location of Spectroscopic Probes in Self-Aggregating Assemblies. I. The Case for 5-Doxylstearic Acid Methyl Ester Serving as a Benchmark Spectroscopic Probe to Study Micelles. // J. Phys. Chem. B – 2006. – 110, № 20. – С. 9791–9799.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНІСТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ З'ЄДНАННЯ ЕЛАСТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Чопик Н.В., Земке В.М., Братичак М.М.

Національний університет «Львівська політехніка» viva-tori@freemail.ru

Незважаючи на значне покращання якості стоматологічних послуг з використанням нових матеріалів, виготовлення знімних протезів з жорстким акриловим базисом сягає до 98%, при цьому широкого застосування в ортопедичній стоматології отримують еластичні матеріали для виготовлення базисів знімних протезів [1-3]. Еластичні матеріали, на відміну від твердих базисних полімерів, оберігають слизову оболонку від травматизації, сприяють покращенню ретенції та скорочують терміни адаптації. Також вони амортизують та послаблюють піки жуваального тиску, забезпечуючи перерозподіл його через базис протеза на слизову оболонку протезного ложа. Це дозволяє сповільнити процеси резорбції та атрофії альвеолярної частини щелепи, дозволяючи при цьому подальше протезування [4,5]. Не дивлячись на позитивний ефект від використання еластичної м'якої підкладки, існує проблема зв'язку м'якої підкладки з базисом твердої основи протезу.

На сьогоднішній день відомо багато полімерних матеріалів, які ефективно використовуються для виготовлення імплантів. Вибір таких матеріалів зумовлений їхньою біосумісністю та біодеградацією, а також можливістю використання їх у процесах формування кісткового регенерату. Для базисів протезів використовують пластмаси таких типів: акрилові; вінілакрилові; на основі модифікованого полістиролу; сополімери або суміші перерахованих пластмас. Досить широко відомі імплантати з поліметилметакрилату, зокрема: Villacryl Soft та Latacryn-L.

Отже, вивчення можливості використання гідрогелевої підкладки як покривного шару базисів знімних протезів з визначенням міцності його з'єднання з базисом протеза на акриловій основі є актуальною.

В ході досліджень використовували наступні матеріали: 1) полівінілпіролідон (ПВП) з М.М. 12 тис. (порошок білого кольору із слабким специфічним запахом, легко розчинний у воді, спирті, хлороформі, практично нерозчинний в ефірі); 2) 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 14 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351 \text{ К}$, $\rho_{20}=1079 \text{ кг/м}^3$, $n=1,4520$); 3) підкладочний матеріал Villacryl Soft (Польща) на основі поліметакрилату, використовується для виготовлення м'якої підкладки в часткових та повних протезах і для виготовлення епіпротезів, які поповнюють недостачу м'яких тканин, відноситься до дуже м'яких матеріалів - 25 Shore-A, не містить важких металів та біологічно нейтральний; 4) підкладочний матеріал Latacryn-L (Україна) - композиція з суспензійного поліетилметакрилату, що не містить метилметакрилат та використовується в стоматологічній практиці для виготовлення м'яких прокладок як в часткових так і повних зубних протезах, напівпрозорий, біологічно нейтральний.

Визначали адгезійну міцність досліджуваних зразків на зсув згідно ГОСТу 14759 – 69 [6] та на відрив - ГОСТ 14760-69 [7].

Для виготовлення м'яких підкладок нами запропонована композиція на основі полівінілпіролідону та 2-гідроксиетилметакрилату з додатками гідрофобних мономерів (ГЕМА:ПВП:ГФМ), розроблену на кафедрі ХТПП Національного університету «Львівська політехніка». Застосування еластичної підкладки з такого гідрогелевого матеріалу є привабливим з позиції хорошої біотолерантності, сорбційної здатності фармацевтичних інгредієнтів і характерним високоеластичним станом [8, 10].

Підготовлені еластичні підкладки наносили на акрилові пластини, з розміром площі склеювання 20x8 мм та витримували в термошафі за температури $60 \pm 5^\circ\text{C}$ упродовж 2,5 год. Склеєні зразки витримували у водному середовищі (дистильована вода) упродовж 48 год. за кімнатної температури. Дослідження адгезійної міцності здійснювали на розривній машині марки 050/RT-601U фірми «Kimura Machinery» за швидкості переміщення рухомої траверси 25 мм/хв. Для порівняння, акрилові пластини з'єднували за допомогою еластичних матеріалів Villacryl Soft та Latacryl-L.

На основі одержаних результатів визначені середні значення адгезійної міцності акрилатних пластин з'єднаних гідрогелевою композицією та за допомогою еластичних матеріалів Villacryl Soft та Latacryl-L, результати представлені в табл.1.

Таблиця 1. Значення адгезійної міцності зразків досліджених на зсув.

№	Тип підкладки	Напруження при руйнуванні на зсув, МПа	Тип руйнування	Відносна похибка, ε %
1	ГЕМА:ПВП:ГФМ	2,32	акрилова пластина	2,9
2	Villacryl Soft	2,02	змішаний	2,8
3	Latacryl-L	1,25	змішаний	2,5

Як бачимо, міцність клеєного шва гідрогелевої композиції (ПВП:ГЕМА:ГФМ), після витримання у воді протягом 48 год., є більшою за міцність акрилової основи. Клеєний шар композиції залишився незруйнованим, відбулося руйнування самої акрилової пластини.

Паралельно проведені дослідження з визначення адгезійної міцності клейового шва на відрив [7]. Суть методу полягає у визначенні показника руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразку склеєного в стик зусиллям направленим перпендикулярно до площини склеювання. Для досліджень використовували акрилатні зразки («грибок») діаметром 20 мм і висотою 10 мм.

Підготовлені еластичні підкладки наносили на підготовлені зразки-«грибок» та витримували у термошафі за температури $60 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 2,5 год. Після склеювання одержані зразки витримували у водному середовищі протягом 48 год. [9]. За допомогою спеціального пристосування склеєний зразок закріплювали у затискачах розривної машини 050/RT-601U фірми «Kimura Machinery» і за постійної швидкості деформації фіксували силу, за якої клейовий шар або зразок руйнується. Результати випробувань на відрив представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Значення адгезійної міцності зразків досліджених на відрив.

№	Тип підкладки	Напруження при руйнуванні на відрив, МПа	Тип руйнування	Відносна похибка, ε %
1	ГЕМА:ПВП:ГФМ	5,97	акрилова пластина	4,6
2	Villacryl Soft	3,2	змішаний	4
3	Latacryl-L	3,15	змішаний	7,9

Під час дослідження для всіх зразків спостерігали однотипні руйнування. Міцність клеєного шва, нами запропонованої композиції на основі полівінілпіролідону, настільки міцний, що руйнування відбувалося самих зразків.

На основі отриманих результатів, можна стверджувати, що запропонована полівінілпіролідон – метакрилатна гідрогелева композиція характеризується високою адгезією до акрилових матеріалів. У порівнянні із еластичними пластмасами Villacryl Soft та Latacryl-L показники адгезійної міцності з'єднання гідрогелевої композиції з базисом протеза на акриловій основі є вищими та дозволяють використовувати її як покривний шар базисів знімних протезів.

1. Дімчева Т.І. Розробка та обґрунтування нового лікувально-профілактичного комплексу по попередженню ускладнень знімного зубного протезування в осіб з цукровим діабетом / Т.І. Дімчева. – Дис. канд. мед. наук. – Одеса, 2013. – 190 с.
2. Хэнинг Вульфес. Современные технологии протезирования: 2-ое русское издание / Вульфес Хэнинг. – Acadimia-Dental, 2009. – 362 с.
3. Chladek G. Developing the procedure of modifying the denture soft liner by silver nanoparticles / G. Chladek // Acta Bioeng Biomech.–2012.–№ 14(1).–Р.23-29.
4. Лещук Є.С. Порівняльна оцінка функціональної придатності повних знімних пластинкових протезів з та без еластичних підкладок / Є.С.Лещук // Новини стоматології – 2014. – № 2 (79). – С. 51-55.
5. Лещук С.Є. Клінічні питання застосування покривних протезів у сучасній ортопедичній стоматологічній практиці / С.Є.Лещук, Ю.В.Вовк // Український стоматологічний альманах. – 2006. – С. 48-51.
6. ГОСТ 14759–69 Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. Москва. – 1969. – С.14.
7. ГОСТ 14760-69 Клеи. Метод определения прочности при отрыве. Москва. – 1969. – С.7.
8. Матеріали біомедичного призначення на основі (ко)полімерів полівінілпіролідону: Монографія / О.В.Суберляк, В.Й.Скорохода, Н.Б.Семенюк, Ю.Я.Мельник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 244 с. (Розділ 2 – С. 60-93).
9. Комариця О.Й. Порівняльна характеристика міцності зєднання еластичних матеріалів при виготовленні базисів знімних протезів / О.Й. Комариця О.Й., О.В. Суберляк, В.М. Земке // Вісник проблем біології і медицини: Стоматологія. – 2016. - № 1, т. 2(127). – С. 240-243.
10. Skorokhoda V. Hydrogels penetration and sorption properties on the substances release controlled processes / V. Skorokhoda, N. Semenyuk, Yu. Melnyk, O. Suberlyak // Chemistry and Chemical Technology –2009 –Vol.3, № 2. –Р.117-121.

ВЗАЄМОДІЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ З ТРАВНИКАМИ СИСТЕМИ $NaNO_2$ – HCl – ЛАКТАТНА КИСЛОТА

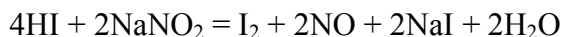
Шипило А.С., Денисюк Р.О., Томашик В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, denisuknet@ukr.net

Напівпровідникові матеріали типу $A^{II}B^{VI}$, особливо кадмій телурид і тверді розчини на його основі, широко використовуються для виготовлення фотоприймачів, детекторів іонізуючого випромінювання, приладів нічного бачення, сонячних елементів і т.д. [1]. Тому формуванню якісної полірованої поверхні напівпровідників приділяється значна увага. На фінішних етапах обробки поверхні напівпровідникових пластин використовується хімічне травлення. Особливо цінними є травильні суміші з невеликими швидкостями розчинення, після обробки якими отримується бездефектна полірована поверхня високої якості [2].

Метою роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($x = 0,04; 0,1$) в травниках системи $NaNO_2$ – HCl – лактатна кислота, кінетичних залежностей, механізму процесу полірування та встановлення режимів і методів обробки досліджуваних матеріалів.

Для дослідження використовували монокристалічні зразки твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, які розчиняли в травниках потрійної системи $NaNO_2$ – HI – лактатна кислота. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини монокристалу до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ІЧ-1, з точністю $\pm 0,5$ мкм. Після травлення зразки промивали в 0,2М водному розчині натрій тіосульфату, а потім декілька разів у деіонізованій воді та висушували на повітрі. Діаграма *склад – властивість* побудовано з використанням методу симплексних ґраток Шефе-Гіббса, що дозволяє системно вивчити залежність кінетики розчинення від складу травника. Під час приготування травильної суміші відбувається виділення вільного йоду, який і є основним окисником поверхні кристалу. Для сповільнення швидкості полірування в травильну суміш додавали 80%-ву лактатну кислоту, яка також сприяє утворенню комплексів з продуктами взаємодії.



На рис. 1 представлена концентраційна залежність швидкості розчинення $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ в травниках потрійної системи $NaNO_2$ – HI – лактатна кислота. Встановлено, що поліруючими властивостями володіють розчини збагачені йодидною кислотою з концентрацією 5-25% $NaNO_2$: 45-95% HI : 0-45% $C_3H_6O_3$, при чому швидкість полірування становить для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ 4,0-10,5 мкм/хв та 7 – 13 мкм/хв для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$. Після обробки рядом розчинів на поверхні кристалів утворюються круглі ямки травлення (область II на рис.1).

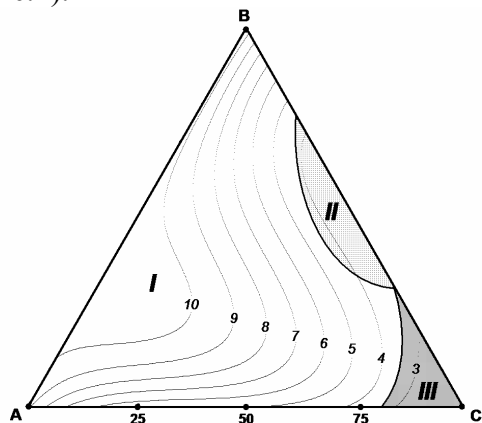


Рис. 1. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ ($T=293K$, $\gamma = 80 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні ($NaNO_2$: HI : $C_3H_6O_3$) у вершинах А, В, С відповідно: А – 5:95:0; В – 25:75:0; С – 5:35:60 (поліруючі області – I, селективні області – II розчини та III – неполіруючі).

Визначено, що із збільшенням вмісту цинку в твердому розчині зростає швидкість і якість поверхні, що обробляється. Оптимізовано склади травників та режими хіміко-динамічного полірування. Встановлено, що оптимальними для хіміко-динамічного полірування є температура 293К і швидкість обертання диску 82 мин^{-1} , після чого поверхню необхідно промивати 0,2М водним розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води.

1. Денисюк Р.О., Томашик З.Ф., Чернюк О.С. Томашик В.М., Гнатів І.І. Хімічне розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в травильних сумішах I_2 – HI // Фіз. і хім. тверд. тіла.–2009.–10, № 1.– С. 134-137.

2. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. // Высокочистые вещества.–1995.–№ 2. – С. 5-29.

НЕОРГАНІЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

THE USE OF COO(OH)-ASSISTED GALLIC ACID ESTERS ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR ANALYTICAL PURPOSES. THEORETICAL EVALUATION

*Tkach V.V.^{*1,2}, Ivanushko Y.G.¹, Lukanova S.M.¹, de Oliveira S.², da Silva², Ojani G.³, Yagodynets P.S.¹*

¹Chernivtsi National University, Ukraine, nighwatcher2401@gmail.com

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brazil

³University of Mazandaran, Islamic Republic of Iran

The gallic acid derivatives [1] are one of the most used food additives. They are used to prolong the utile life of the food, due to their antioxidant properties. They are also used in biodiesel and cosmetics. The most used of them are propyl gallate (E310) and octyl gallate (E311). On the other hand, they possess a certain toxicity level, and their side effects include the estrogenic antagonism and gallic acid formation, leading to different metabolism disorders [2]. Thus, the development of its efficient detection method is really actual, and the use of chemically modified electrodes may be useful for it.

On the other hand, cobalt(III) oxyhydroxide (CoO(OH)) is seen by researchers as an alternative for titanium (IV) oxide, cause it is a p-type semiconductor and may be used as a photo, photoelectron- and electrocatalyst. The investigation of its electroanalytical function has begun recently [3], and its application to gallic acid derivatives is theoretically possible.

Gallic acid and its derivatives are electrochemically active as hydroquinonic compounds, being oxidized to their quinonic form in neutral and lightly alkaline media, which is coincident with the pH, correspondent to the cobalt(III) oxyhydroxide electrocatalytical activity. Its function may be described by:



From the mathematical model, corresponding to this case, it is possible to detect that the electroanalytical function of CoO(OH) in the electrochemical determination of gallic acid esters is efficient in neutral and moderately alkaline solutions. Concentrated alkaline solutions are capable to destroy the material and lead to electrochemical instabilities. The analyte may also be oxidized directly. The reaction course is defined in this system by rapid analyte diffusion and moderate alkalinity of the solution

[1]. J. Widergen, A. Chmyrov, C. Eggeling et. al., J. Phys. Chem., 2007, 111, 429

[2]. A. Adamasi, A. Mozzarelli, C. Meda et. al., Chem. Res. Toxicol., 2009, 22, 52

[3]. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães Castro et. al., Orbital Elec. J. Chem., 7(2015), 318

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE ELECTROCHEMICAL FUNCTION OF CONDUCTING POLYMER-BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS, BASED ON ISOMERIZING OR EXCITING CONDUCTING POLYMERS

Tkach V.V.^{1,2}, Ivanushko Y.G.¹, Romaniv L.V.¹, Lukanova S.M.¹, de Oliveira S.², Alves A.P.M.², Yagodynets P.I.¹

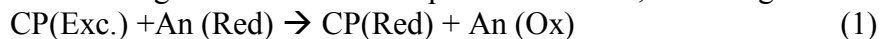
¹Chernivtsi National University, Ukraine, nighwatcher2401@gmail.com

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brazil

The use of conducting polymers as electrode modifier for electrochemical analysis is one of the most important aspects of their application [1]. These sensors provide a rapid and efficient analysis for the concentration of pesticides, chemical warfare, pharmaceutically and biologically active substances, and phytoactive substances, which makes them rather important for the life safety [2].

Nevertheless, the development of new analytical techniques, involving CP-based chemically modified electrodes encounters some difficulties, like indecision in the most probable mechanism for the modifier electroanalytical action, the possibility of electrochemical instabilities (oscillatory or monotonic) and the possibility of complex mechanisms, including isomerization and excitation processes during the electrochemical reactions. So, the development of new electroanalytical technologies, based on new materials, has to include the mechanistic theoretical investigation of their function.

This work is the continuation of the series of theoretical investigation, begun in [3], and involves the theoretical investigation of a more complex mechanism, including three stages:



From the analysis of the model, describing the process, it's possible to conclude that, despite of the presence of one more process strongly affecting DEL capacitances, the steady-state is easy to maintain stable. The oscillatory behaviour, meanwhile, is more probable, than in common case [3].

[1]. *M. A. Sheikh-Mohseni, S. Pirsa, Anal. Bioanal. Electrochem.*, 8(2016), 777

[2]. *E. M. Maximiano, C. A. Lima Cardoso, G. J. de Arruda, Orbital Elec. J. Chem.*, 8(2016), 232

[3]. *V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, 41(2012), 203

THE USE OF CoO(OH)-ASSISTED DOPAMINE ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR ANALYTICAL PURPOSES. THEORETICAL EVALUATION

*Tkach V.V.^{*1,2} Lukanova S.M.¹, Romaniv L.V.¹, Ivanushko Y.G.¹, de Oliveira S.², Ojani R.³, Yagodynets P.I.¹*

¹ Chernivtsi National University, 58012, Ukraine, nighwatcher2401@gmail.com

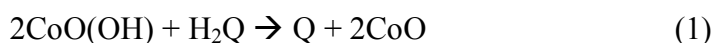
² Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brazil

³ University of Mazandaran, Islamic Republic of Iran

Dopamine [1] is one of the most important neurotransmitters in the mammalian and human central nervous system. Its investigation has been commenced in the 1950th. The amount of dopamine distributed in organs effects strongly on human behaviour. Its hypofunction causes diseases like schizophrenia, Parkinson disease and other disorders [2]. On the other hand, its excess causes include increased movement/jittery feelings, dangerously increased rate of metabolism and recklessness caused by overstimulation of the pleasure center of the brain. Thus, the development of the methods, capable to detect its concentration by precise, sensitive and rapid manner, is really actual task, and the use of chemically modified electrodes will be interesting way to resolve it [3].

Cobalt(III) oxyhydroxyde (CoO(OH)) is seen by researchers as an alternative for titanium (IV) oxide, cause it is a p-type semiconductor and may be used as a photo, photoelectron- and electrocatalyst. The investigation of its electroanalytical function has begun recently [4], and its application to dopamine is theoretically possible.

Dopamine is electrochemically active as hydroquinonic compound, being oxidized to its quinonic form in neutral and lightly alkaline media, which is coincident with the pH, correspondent to the cobalt(III) oxyhydroxide electrocatalytical activity. Its function may be described by:



From the mathematical model, corresponding to this case, it is possible to detect that the electroanalytical function of CoO(OH) in the electrochemical determination of dopamine is efficient in neutral and moderately alkaline solutions. Concentrated alkaline solutions are capable to destroy the material and lead to electrochemical instabilities. The analyte may also be oxidized

directly. The reaction course is defined in this system by rapid analyte diffusion and moderate alkalinity of the solution

References

- [1] IUPHAR/BPS guide to pharmacology. International Union of Basic and Clinical Pharmacology. Accessed 12 September 2016, <http://www.guidetopharmacology.org/GRAC/LigandDisplayForward?tab=biology&ligandId=940>
- [2]. Moncrieff J (2008). The myth of the chemical cure. A critique of psychiatric drug treatment. Basingstoke, UK: Palgrave MacMillan. ISBN 0-230-57432-7
- [3]. S. E. Baghammidi, H. Beitollahi, S. Tajik, H. Khabazzadeh, Anal. Bioanal. Electrochem., 8(2016), 547
- [4]. J.S. Bonini, F.Q. Mariani, E. Guimarães Castro et. al., Orbital Elec. J. Chem., 7(2015), 318

THE THEORETICAL INVESTIGATION OF ISOPROTURON ELECTROCHEMICAL OXIDATION, FOLLOWED BY ITS PRODUCT'S ELECTROPOLYMERIZATION

Tkach V.V.^{1,3*}, Ivanushko Y.G.¹, Aksimentyeva O.I.², de Oliveira S.G.³,
da Silva G.R.³, Ojani R.⁴ and Yagodynets P.I.¹,

¹ Chernivtsi National University, Ukraine, nighwatcher2401@gmail.com

² Lviv National University, Ukraine

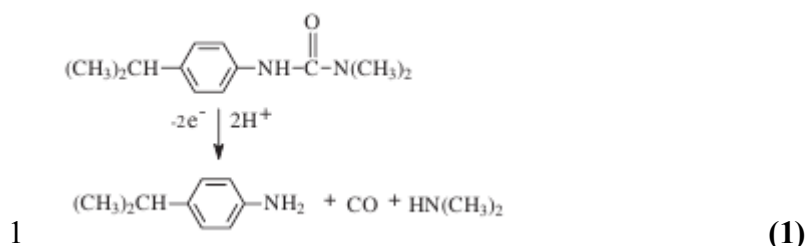
³ Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

⁴ University of Mazandaran, Islamic Republic of Iran

*Corresponding author: nighwatcher2401@gmail.com

Isoproturon is a herbicide, belonging to the family of substituted ureic derivatives. Being absorbed by roots and leaves, it inhibits photosynthesis. Nevertheless, it is very toxic not only to plants, but also humans and other mammals, birds and fishes. Its toxicity mechanism includes the reaction of the products of its oxidation with porphyrinic complexes. The European Commission has authorized its use in the European Union, but has allowed its countries to establish their own norms of use. In the United Kingdom its use is forbidden, and in Canada, France and Brazil its use is limited. So, the development of a method, capable to detect its concentration by rapid, precise, sensitive and exact manner is really actual task, and the use of electrochemical methods may give it a good service.

In the case of isoproturon, the electroanalytical reaction includes the transfer of two electrons and two protonic attacks, leading to p-isopropylaniline formation.



The oxidation product is then electropolymerized. The electropolymerization is realized by classic Díaz mechanism, and the monomer units are linked in the positions 2 and 6. It is possible to show that the system may be described by three-dimension balance equation set, represented as:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) + r_{-1} - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_{-1} - r_2) \\ \frac{d\mu}{dt} = \frac{1}{M} (r_2 - r_3) \end{cases} \quad (2)$$

The theoretical mechanistic analysis of isoproturon electrochemical oxidation, followed by electropolymerization of its product, let us conclude that the steady-state stability is easy to maintain, and it is efficient either for electroanalytic, or for electrosynthetic purpose. Depending on the conducting polymer active surface and the analyte concentration, the process may be diffusion- or adsorption controlled. The oscillatory and monotonic instabilities are possible and may be caused by surface and electrochemical factors.

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE POSSIBILITY OF CoO(OH) – ASSISTED HYDRAZINE ELECTROCHEMICAL DETECTION

*Tkach V.V.^{*1,2}, de Oliveira S.², Anaissi F.G.³, Ojani R.⁴, Romaniv L.V.¹, Lukanova S.M.¹, Yagodynets P.I.¹*

¹ Chernivtsi National University, 58012, Ukraine, nighwatcher2401@gmail.com

² Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brazil

³ Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Brasil

⁴ University of Mazandaran, Islamic Republic of Iran

The chemically modified electrodes (CME) are one of modern and convenient tools, used for electroanalysis of different compounds [1]. Their advantages are the affinity to the analyte, overvoltage diminishing, efficiency and rapidity in analysis.

On the other hand, hydrazine is the simplest diamine, widely used in organic and pharmaceutical synthesis [2], and also as a fuel in fuel cells. On the other hand, it is highly toxic compound, causing kidney and liver damages, capable to be absorbed by a human organism by different ways (inclusively by skin), and to be formed in it by metabolism of different pharmaceutical compounds, like procarbazine. Thus, the search of the hydrazine detection method capable to determinate it by rapid, efficient and precise way is, without a doubt, an actual problem and the use of electrochemical analytical techniques is one of its possible solutions.

Although, by far, there is no literature, concerning the use of CoO(OH) as a catalyst concretely for hydrazine electrooxidation, it is possible to predict this role for it, because the compounds, capable to enter in CoO(OH)-oxidation [3], have the similar oxidation potential.

So, the aim of this work is to evaluate the possibility of the use of CoO(OH) in hydrazine electrooxidation. This aim includes the realization of next specific objectives:

- Development of the mathematical model, describing the system;
- The analysis of the model, by means of linear stability theory and bifurcation analysis;
- The interpretation of the modeling results, permitting to obtain the optimal analysis conditions.

It is possible to prove that the CoO(OH)-assisted hydrazine electrooxidation may be described by the equation set (1):

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_0 - c) - r_1 - r_a \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{F} (r_1 - r_2 - r_3) \\ \frac{d\alpha}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (\alpha_0 - \alpha) - r_1 - r_a - r_2 \right) \end{cases} \quad (1)$$

From the theoretical evaluation of the possibility of use of CoO(OH) as an electrode modifier for hydrazine oxidation it's possible to conclude that:

- The oscillatory behavior in the case of CoO(OH)-assisted hydrazine oxidation is possible, and it is more probable, than in case of the use of trivalent copper.
- The general factors of the oscillatory behavior are correspondent to those characteristic for CoO(OH) electrosynthesis and dissolution. The oscillations are expected to be of high frequency and low amplitude. The alkalinity of the solution affects directly the oscillatory behavior.
- The steady-state stability is warranted by repelling interaction of CoO(OH) particles and the fragility of DEL influences of the electrochemical reaction. The reaction is diffusion controlled.
- In highly alkaline solution the predominant outlets for alkali, hydrazine and CoO(OH) will be hydrazine direct oxidation and CoO(OH) dissolution. The steady-state will be stable (although with the higher probability to be destabilized), but won't be electroanalytically efficient. So, the optimal pH for the analysis is 7 < pH < 10.
- The monotonic instability for this system is possible, and it is realized in the case of the equality of stabilizing and destabilizing effects.

In the case of CoO(OH) configuration change, the behavior of the system is more complicated, because this change influences DEL and oscillatory behavior.

1. R. Ojani, J.B. Raoof, S.R. Hosseini, *Electrochimica Acta*, 23(2008), 2402
2. M. Gladis Mondino. *Compostos Heterocíclicos. Estudo e Aplicações Sintéticas*. 1ª Edição. São Paulo, Editora Atheneu, Série "Ciência e Tecnologia", 2014, 224 pág
3. A. Stadnik, E.M. Caldas, A. Galli, F.J. Anaissi, *Orbital. Elec. J. Chem.*, 7(2015), 122

BALLISTIC PROPERTIES OF NITROGEN-RICH 1,3-DIARYLTRIAZENES AS HIGH ENERGY DENSITY MATERIALS

Bondarchuk S.V.

Bogdan Khmelnsky Cherkasy National University, bondchem@cdu.edu.ua

Due to the unique energetic profile and high environmental safety, nitrogen-rich high-energy density materials (HEDM) are in the focus of both experimental and theoretical study for the last decade [1]. In contrast to metastable nitrogen allotropes [2, 3], civil and military applications require huge amounts of stable HEDMs, therefore relatively cheap and available 1,3-diaryltriazene (**TR**) attract a special attention. These molecules possess a highly-energetic triazene linkage –N=N–NH–. Furthermore, when the nitrogen saturated benzene nuclei are incorporated in the molecule, these compounds are expected to demonstrate a good balance of high detonation performance and stability. Thus, in the present report we have tried to test the ballistic profile of some nitro-, nitramino- and imidamido-substituted **TR** (Fig. 1).

For this purpose, we have performed geometry optimizations and subsequent frequency calculations for **TR1-TR5**, as well as for **RDX** and **HMX** as references. This part of calculations was done at the B3LYP/6-311++G(2d,2p) level of theory using the GAUSSIAN09 program suite [4]. The obtained results have been then applied to construct the temperature dependence of isobaric heat capacity (C_p), enthalpy (H) and entropy (S). Then these data were fitted to the *NASA*

polynomials (Eq. 1-3) using the Gaussian Post Processor (GPOP) routines. The obtained coefficients were used to define new reactants in the *thermo.inp* file used in the NASA CEA program [5].

$$\frac{C_p^\circ}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (1)$$

$$\frac{H^\circ}{RT} = -a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + \ln T + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{a_8}{T} \quad (2)$$

$$\frac{S^\circ}{R} = -a_1 \frac{T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + a_9 \quad (3)$$

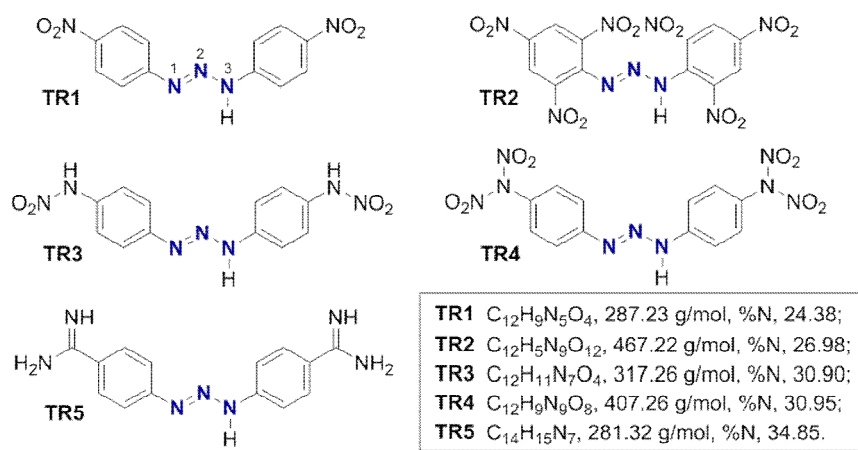


Fig. 1. Structure of the studied triazenes together with some structural data

Apart of the NASA 9-coefficients, a record in the *thermo.inp* file requires a value of standard enthalpy of formation or heat of formation (HOF). In order to obtain these values, we have calculated the studied compounds using the recently developed PM7 method, which provide a rather good coincidence with a number of experimental data on HOF. The calculations were carried out using MOPAC2016 program package [6]; the obtained results are listed in Table 1. As one can see in Table 1, the values of HOF for **TR1-TR5** are much higher than ones calculated for **RDX** (105.27 kJ/mol) and **HMX** (136.69 kJ/mol). But we should stress that these HOF values need to be corrected using an appropriate isodesmic reaction scheme that will be done in further more detailed study. For further study the detonation performance of **TR1-TR5** in terms of the Kamlet-Jacobs empirical scheme [7], one need to predict crystal density. For this purpose, we have predicted crystal packing of **TR1-TR5** using the Polymorph module of the Materials Studio 7.0 suite of programs [8]. It is known that about 90% of all organic and organometallic crystal structures known in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) are covered by the 17 most frequent space groups.

Table 1. The asymmetric cell energies (kcal/mol/asym. cell) for the most plausible space groups, PM7 heat of formations (kJ/mol) and the calculated DFTB crystal densities (g/cm³)

Entry	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_12_12_1$	$P-1$	OB (%)	HOF _{PM7}	ρ_{DFTB}
1	-18.044	-17.093	-18.390	-16.404	-136.5	385.82	1.565
2	-106.130	-105.170	-105.821	-105.526	-49.7	444.64	1.736
3	-68.117	-67.712	-67.141	-68.442	-128.6	467.82	1.604
4	-163.334	-162.966	-163.041	-165.910	-80.5	619.65	1.692
5	-30.744	-30.624	-30.014	-29.845	-201.9	573.15	1.526

For further study the detonation performance of **TR1-TR5** in terms of the Kamlet-Jacobs empirical scheme [7], one need to predict crystal density. For this purpose, we have predicted crystal packing of **TR1-TR5** using the Polymorph module of the Materials Studio 7.0 suite of programs [8]. It is known that about 90% of all organic and organometallic crystal structures known in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) are covered by the 17 most frequent space groups. Among them, the four space groups, $P2_1/c$, $C2/c$, $P2_12_12_1$ and $P-1$ are the most common. Thus, we have predicted the crystal structures of **TR1-TR5** for the abovementioned space groups and the obtained asymmetric cell energies are listed in Table 1. Then, the lowest in energy structures have been optimized using the Density Functional based Tight Binding (DFTB) method and the resulting crystal densities are collected in Table 1. When used for 1,3-bis(3-nitrophenyl)triazene, such approximation provides reliable result on the crystal density, 1.522 g/cm³ (calculated) vs. 1.515 g/cm³ (experimental) [9].

Thus, the calculated ballistic properties: (a) T , K (adiabatic flame temperature); (b) I_{sp} , m/s (specific impulse); (c) I_{vac} , m/s (vacuum specific impulse); (d) M (the Mach number); (e) c^* , m/s (characteristic velocity); (f) C_F (coefficient of thrust) and (g) M , 1/n (average molecular weight of exhausted gases) are listed in Table 2. As it follows from Table 2, all the studied triazenes demonstrate higher values of I_{sp} , I_{vac} , c^* and C_F compared to the reference compounds. It is interesting that the mononitrated **TR1** has the highest values among the rest triazenes.

In summary, we have obtained NASA 9-coefficients for several nitrogen-rich 1,3-diaryltriazenes. On the basis of these coefficients, new records in the *thermo.inp* file were added. Thus, we have calculated ballistic properties of **TR1-TR5** and revealed that multiple nitration does not enhance ballistic performance since the highest values are characterized for 1,3-bis(4-nitrophenyl)triazene (**TR1**). Also, we have performed highly accurate crystal density predictions and heat of formation calculations. The latter, however, need to be corrected using isodesmic reaction scheme. Once this will be done, the detonation performance of **TR1-TR5** can be estimated in terms of the Kamlet-Jacobs empirical scheme.

Table 2. The calculated ballistic properties of the studied triazenes as well as **RDX** and **HMX**

Entry	TR1	TR2	TR3	TR4	TR5	RDX	HMX
T	3015.37	3278.54	3016.87	3278.54	2926.18	3406.44	3408.81
I_{sp}	2363.8	1883.8	2321.3	2084.1	2216.0	1666.2	1665.3
I_{vac}	2430.0	1926.0	2384.2	2134.7	2298.1	1710.2	1709.3
M	5.178	5.678	5.244	5.484	4.711	5.766	5.763
c^*	1308.8	1065.2	1289.6	1168.9	1232.1	956.5	956.0
C_F	1.8061	1.7685	1.8000	1.7829	1.7985	1.7421	1.7420
M	29.187	29.532	28.946	29.532	28.843	26.964	26.976

1. Matyáš R., Pachman J. Primary Explosives. – New York : Springer, 2013. – 354 p.
2. Bondarchuk S. V., Minaev B. F. Super high-energy density single-bonded trigonal nitrogen allotrope—a chemical twin of the cubic gauche form of nitrogen // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19, No 9. – P. 6698-6706.
3. Bondarchuk S. V., Minaev B. F. Two-dimensional honeycomb (A7) and zigzag sheet (ZS) type nitrogen monolayers. A first principles study of structural, electronic, spectral, and mechanical properties // Comput. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 133. – P. 122-129.
4. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
5. NASA-Glenn chemical equilibrium program CEA2, NASA.: Cleveland, OH, 1996.
6. MOPAC2016, Version 14.037W, Stewart Comp.l Chemistry.: Colorado Springs CO, 2016.
7. Kamlet M. J., Jacobs S. J. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C–H–N–O Explosives // J. Chem. Phys.– 1968.–Vol. 48, No 1. – P. 23-35.
8. Materials Studio 7.0, Accelrys, Inc.: San Diego, CA, 2013.
9. Zhang D.-C., Fei Z.-H., Zhang T.-Z., Zhang Y.-Q., Yu K.-B. 1,3-Bis(3-nitrophenyl)triazene // Acta Cryst. – 1999. – Vol. C55. – P. 102-104.

СИСТЕМИ $\text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ ЗА 770 К

Блашко Н. М., Марчук О. В., Алексеюк І. Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Вступ

Сполуки, сплави та композити на основі рідкісноземельних металів є одними із об'єктів уваги сучасного напівпровідникового матеріалознавства.

Вивчення взаємодії компонентів у системах $\text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ є одним із етапів з'ясування природи та закономірностей хімічної взаємодії компонентів у системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – РЗМ; C^{III} – Ga, In; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і умов утворення та існування нових тетраарних фаз [1], [2] і ін.

Вихідними компонентами досліджених систем є бінарні напівпровідникові сполуки, кристалічна структура яких детально вивчена (таблиця 1).

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики бінарних сполук

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
La_2S_3	La_2S_3	<i>Pnma</i>	0,766	0,422	1,588	[3]
La_2S_3	Th_3P_4	$I\bar{4}3d$	0,8723	–	–	[4]
Pr_2S_3	La_2S_3	<i>Pnma</i>	0,7493	0,40554	1,5616	[5]
Pr_2S_3	Th_3P_4	$I\bar{4}3d$	0,857	–	–	[6]
In_2S_3	MgAl_2O_4	$Fd\bar{3}m$	1,0728	–	–	[7]
In_2S_3	In_2S_3	$P\bar{3}m1$	0,3806	–	0,9044	[8]
In_2S_3	In_2S_3	$I4_1/amd$	0,75937	–	3,2352	[9]
SnS_2	2H-CdI_2	$P6_3mc$	0,3645	–	1,1802	[10]
SnS_2	2H-CdI_2	$P\bar{3}m1$	0,3645	–	0,5901	[10]

У літературних джерелах також існують відомості про утворення тернарних сполук у відповідних бінарних системах (таблиця 2).

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
La_2SnS_5	La_2SnS_5	<i>Pbam</i>	1,122	0,7915	0,396	[11]
Pr_2SnS_5	La_2SnS_5	<i>Pbam</i>	1,117	0,783	0,393	[12]
La_3InS_6	La_3InS_6	$P2_12_12$	1,6912	1,3946	0,4079	[13]
$\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$	$\text{La}_3\text{CuSiS}_7$	$P6_3$	1,01963	–	6,2792	[14]
$\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	$\text{Nd}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	<i>Pbam</i>	2,1393	1,1843	0,4061	[15]
Pr_3InS_6	La_3InS_6	$P2_12_12$	1,689	1,392	0,407	[16]
$\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$	$\text{Nd}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$	<i>Pbam</i>	2,1197	¹ 1,7609	⁰ 0,39689	[17]

Експериментальна частина

Синтез сплавів проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % у вакуумованих кварцевих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 80^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, крок сканування – 0.05° , експозиція у кожній точці – 4 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD [18].

Результати дослідження

В обмежуваних бінарних системах за температури відпалу сплавів нами підтверджено існування семи тернарних сполук, а саме: $\text{La}(\text{Pr})_2\text{SnS}_5$ (ПГ *Pbat*, ромбічна сингонія), $\text{La}(\text{Pr})_3\text{InS}_6$ (ПГ *P21212*, ромбічна сингонія), $\text{La}(\text{Pr})_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ *Pbat*, ромбічна сингонія) та $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ (ПГ *P63*, гексагональна сингонія). Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійних систем є незначною ($\approx 1-2$ мол. % відповідного компонента). Найбільша розчинність спостерігається на основі In_2S_3 у системі $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ і сягає граничного складу 33 мол. %.

Існування тетрарних сполук у квазіпотрійних системах $\text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К не встановлено. За результатами фазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи досліджених систем (рисунки 1-2).

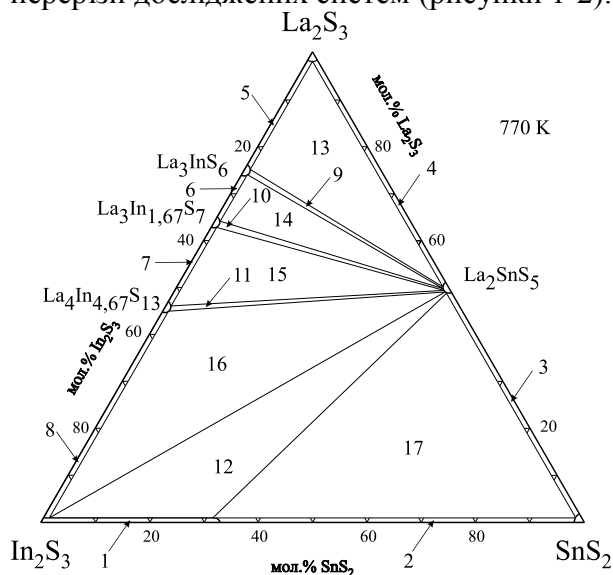


Рис. 1.

Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$: 1 – ϵ ; 2 – $\epsilon + \text{SnS}_2$; 3 – $\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 4 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 5 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{InS}_6$; 6 – $\text{La}_3\text{InS}_6 + \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$; 7 – $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$; 8 – $\epsilon + \text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$; 9 – $\text{La}_3\text{InS}_6 + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 10 – $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 11 – $\text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 12 – $\epsilon + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 13 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{InS}_6 + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 14 – $\text{La}_3\text{InS}_6 + \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 15 – $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 16 – $\epsilon + \text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{La}_2\text{SnS}_5$; 17 – $\epsilon + \text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$.

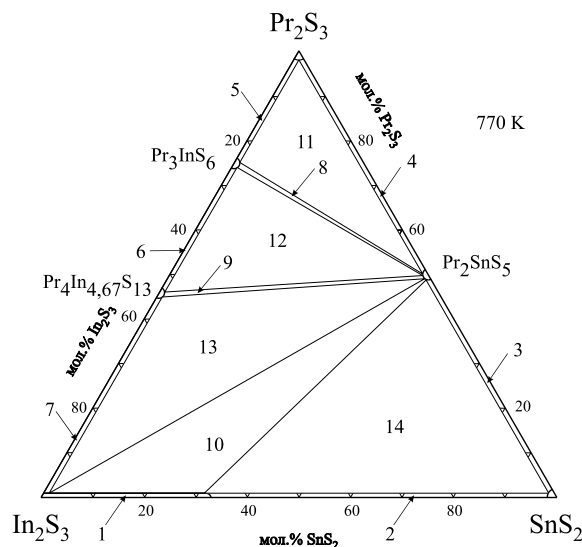


Рис. 2.

Рис. 2. Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$: 1 – ϵ ; 2 – $\epsilon + \text{SnS}_2$; 3 – $\text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 4 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 5 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{InS}_6$; 6 – $\text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$; 7 – $\epsilon + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$; 8 – $\text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 9 – $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 10 – $\epsilon + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 11 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 12 – $\text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 13 – $\epsilon + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$; 14 – $\epsilon + \text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$.

Методами РФА встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. Підтверджено існування семи тернарних сполук.

[1]. Блашко Н. М., Олексюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3 - (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ за температури 770 К // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 28-29 жовтня 2016., м. Луцьк. – Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2016. – С.5-8.

[2]. Блашко Н. М., Марчук О. В., Олексюк І. Д., Гулай Л. Д. Система $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за температури 770 К // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (20-22 квітня 2016, м. Київ) / Укладач Гайдай О.В. – 279 с.

- [3]. *Besancon P., Laruelle P.* Sur la variété α des sulfures de terres rares // C. R. Acad. Sc. Serie C. – 1969. – V.48. – P.48-53.
- [4]. *Eatough N. L., Webb A. W., Hall H. T.* High-Pressure Th_3P_4 -Type Polymorphs of Rare Earth Sesquichalcogenides // Inorg. Chem. – 1969. – V. 8. – P. 2069-2071.
- [5]. *Schleid T., Lissner F.* $\text{A-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{D-Ho}_2\text{S}_3$ und $\text{E-Yb}_2\text{S}_3$: Synthese und Einkristalluntersuchungen // Z. Naturforschung. – 1996. – V.51. – P.733-738.
- [6]. *Demoncy P., Khodadad P.* Combinaisons des composés d'uranium UX et U_3X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) avec les sulfures, seleniures et tellures de lanthanides, d'yttrium et de scandium // Ann. Chim. – 1970. – T.5. – P.341-356.
- [7]. *Likforman A., Guittard M., Tomas A., Flahaut J.* Mise en évidence d'une solution solide de type spinelle dans le diagramme de phase du système In-S // J. Solid State Chem. – 1980. – V.34. – P.353-359.
- [8]. *Diehl R., Carpentier C. D., Nitsche R.* The Crystal Structure of $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ Stabilized by As or Sb // Acta Cryst. – 1976. – V.32. – P.1257-1260.
- [9]. *Rampersadh N. S., Venter A. M., Billing D. G.* Rietveld refinement of In_2S_3 using neutron and X-ray powder diffraction data // Physica B: Condensed Matter – 2004. – V.350. – P.383-385.
- [10]. *Guenther J. R., Oswald H. R.* Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid // Naturwissenschaften – 1968. – V.55. – P.177.
- [11]. *Jaulmes S.* Structure Cristalline du Sulfure d'Etain et de Lanthane, La_2SnS_5 // Acta Cryst. – 1974. – V.30. – P.2283-2285.
- [12]. *Guittard M., Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Lavenant C.* Systemes $\text{Ln}_2\text{X}_3\text{-SnX}_2$ ($\text{Ln} =$ terres rares et $\text{X} = \text{S}$ ou Se) Composés Ln_2SnS_5 , définition et étude structurale // Mater. Res. Bull. – 1976. – V.11. – P.1073-1080.
- [13]. *Carré D., Guittard M., Adolphe C.* Structure Cristalline du Sulfure de Lanthane et d'Indium La_3InS_6 // Acta Cryst. – 1978. – V.B34. – P.3499-3501.
- [14]. *Gulay L. D., Daszkiewicz M., Huch M. R.* Crystal structures of the $\text{Ln}_{(4-x)}\text{In}_{(5-y)}\text{S}_{13}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd ; $x = 0,08\text{--}0,12$, $y = 0,21\text{--}0,24$), $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, Gd_3InS_6 and $\text{La}_4\text{Ag}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ compounds // J. Solid State Chem. – 2008. – V.181(10). – P.2626-2632.
- [15]. *Guseinov G. G., Mamedov F. H., Mamedov H. S.* The crystal structure of $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$ // Доклады АН Азербайджанской ССР. – 1979. – V. 35. – P.50-53.
- [16]. *Aliiev O. M.* Preparation and structure of R_3InX_6 and RIn_3S_6 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} =$ rare-earth element) chalcogenides // Inorg. Mater. USSR. – 1980. – V.16. – P. 1027–1031.
- [17]. *Huch M. R., Gulay L. D., Oleksyuk I. D., Pietraszko A., Stepień-Damm J.* Crystal structures of the compounds in the $\text{R}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-In}_2\text{X}_3$ ($\text{R} =$ rare earth element, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) // Proc. Third International Workshop “Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes; Materials. Growth and Optical properties”. – Luts'k (Ukraine). – 2006. – P.33-36.
- [18]. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – № 47. – P.803-805.

ДИСПЕРСІЙНА ВЗАЄМОДІЯ І СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ КРИСТАЛІВ МОНОЙОДИДУ ЗОЛОТА

Гребенюк А.Г.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, grebenyuk_ag@ukr.net

Сучасна хімія твердого тіла вважає пошук кореляцій між структурою та властивостями різноманітних сполук своїм головним завданням. У випадку наночастинок, виникає проблема щодо впливу поверхневого шару на їхню рівноважну просторову будову та реакційну здатність. Застосування методів квантової хімії до побудови структурних моделей робить одержувані результати більш інформативними [1]. Одновимірні (ланцюгові) структури можна легко дослідити теоретичним шляхом в межах періодичного або кластерного наближень. Використання кластерного наближення передбачає виділення певної

частки кристалічної ґратки, причому необхідно задовольнити граничні умови для кінцевих атомів. Оскільки більшість неорганічних сполук характеризується гідпервалентною структурою, де координаційні числа атомів або іонів перевищують їхні нормальні валентності, дослідження їхніх кластерних моделей являє особливий інтерес.

При класифікації гіпервалентних ланцюгових структур їх можна поділити на кілька груп у залежності від координаційного числа структуроутворюючих атомів та кількості одноатомних містків, які зв'язують ці атоми. Наприклад, моноїодид золота AuI утворює прості ланцюги, де обидва типи атомів є двокоординовані і фрагменти I-Au-I є лінійними [2]. Кристали цієї сполуки належать до тетрагональної просторової групи $P4_2/nm$ (D_{4h}^{16}). Елементарна комірка містить 4 формульні одиниці, а міжатомні відстані складають відповідно 2.62 (Au-I) та 3.08 Å (Au-Au).

Через відсутність атомів, необхідних для завершення координаційної сфери кінцевих атомів кластерів (що є характерним для будь-якої гіпервалентної структури), іноді їхня рівноважна просторова будова може спотворюватися або навіть перегруповуватися в умовах оптимізації геометрії внаслідок насичення координаційних валентностей. Утворення міжмолекулярних комплексів з додатковими малими молекулами або паралельне розташування декількох олігомерних ланцюгів може допомогти уникнути такого небажаного побічного ефекту. Крім того, у випадку жорсткого ланцюга, жодна кільцева структура не може мати енергетичної переваги порівняно із ланцюгом.

Методом теорії функціоналу електронної густини (DFT) з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [3, 4] та валентним базисним набором SBKJC, який передбачає використання одноіменного ефективного основного потенціалу (ECP), і врахуванням дисперсійної поправки (DFTD) [5] виконано квантовохімічні розрахунки двох типів молекулярних моделей моноїодиду золота – лінійних (рис. 1) та кільцевих (2, 3 або 4 паралельних кільця, див. рис. 2), що складаються з різної кількості формульних одиниць – від 8 до 80. Всі обчислення виконано за допомогою програмного комплексу GAMESS (версія FireFly820, створена А.Грановським) [6].

Розраховані величини повної енергії молекулярних моделей наведено в таблиці 1. Беручи до уваги повної енергії молекули AuI (-147.58189 ат. од.), легко розрахувати питому енергії когезії для цих кластерів (табл. 2).

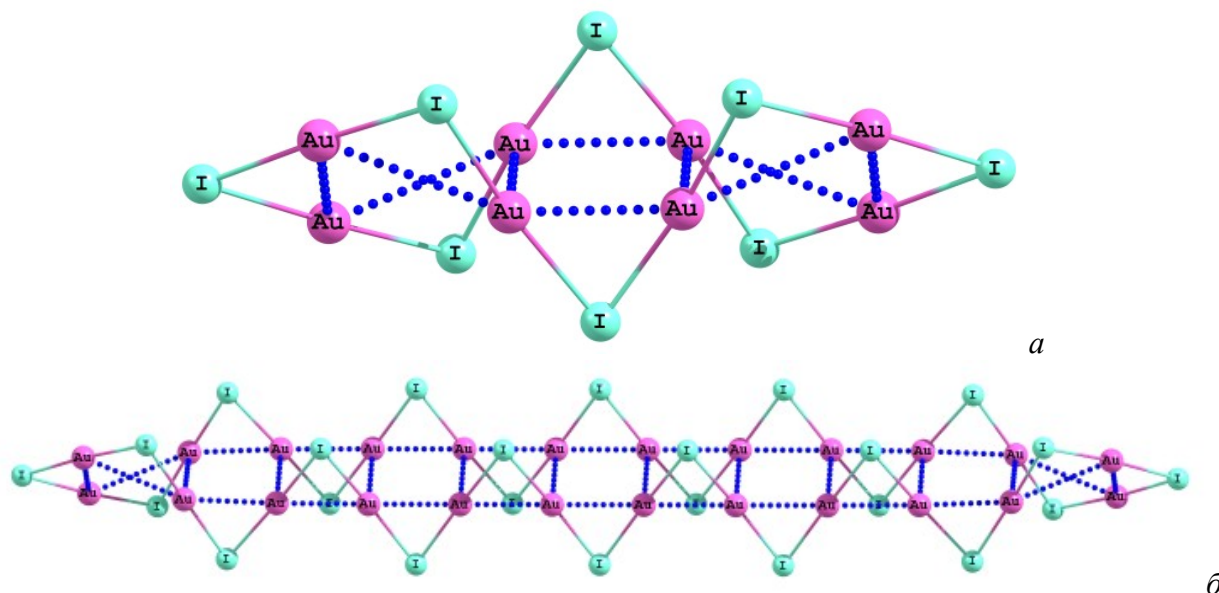


Рис. 1. Ланцюгові моделі моноїодиду золота, які складаються з 8 (а) та 24 (б) формульних одиниць

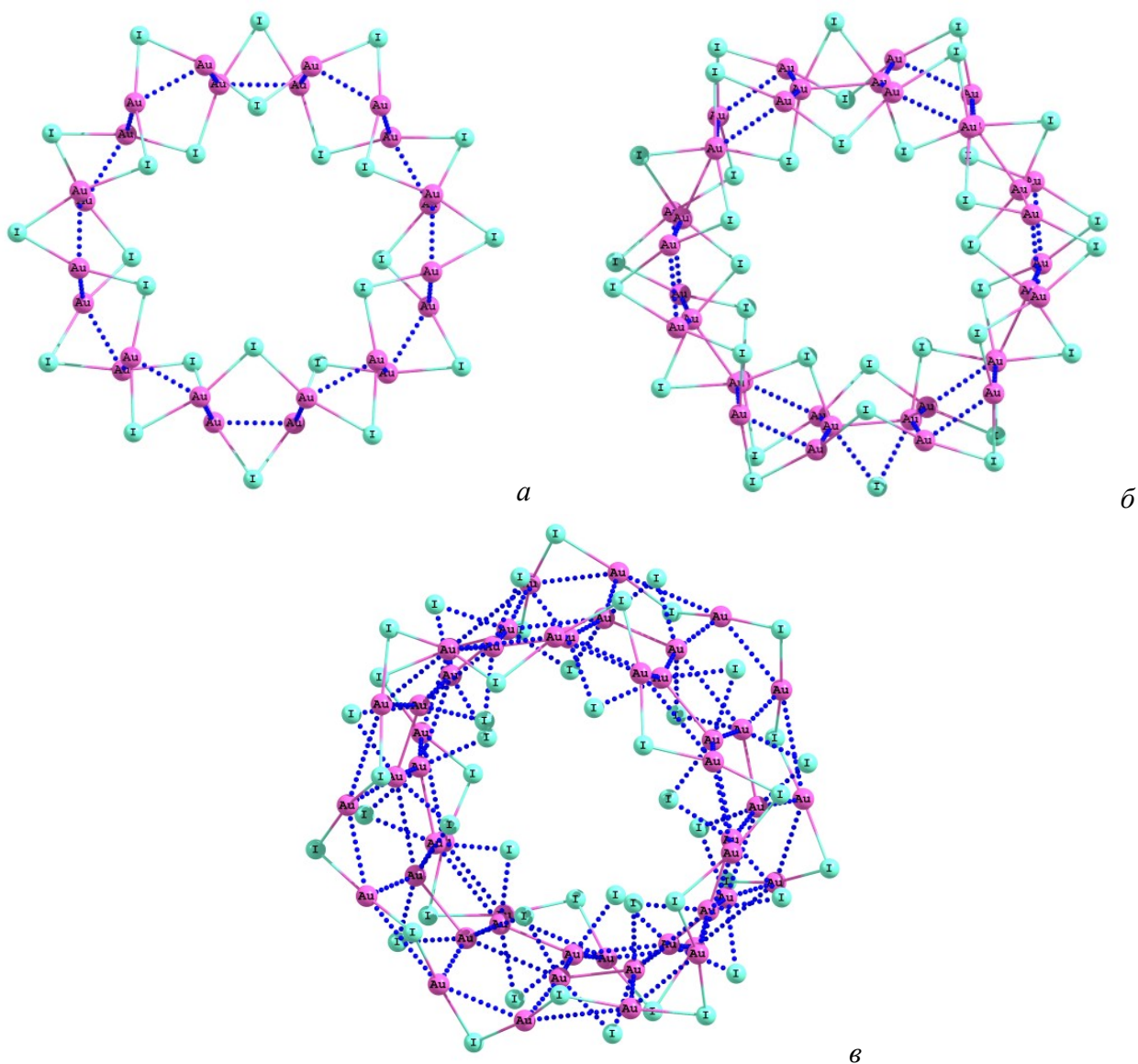


Рис. 2. Молекулярні моделі моноїодиду золота, які складаються з 2 (*a*), 3 (*б*) та 4 (*в*) 12-членних кілець

Із результатів розрахунків випливає, що розглянуті моделі цілком задовільно відтворюють просторову будову кристалів моноїодиду золота. Так, в найменш напружених ланцюгових моделях міжатомна відстань Au-I дорівнює 2.72 Å, відстань Au-Au в межах ланцюга – 297 Å, відстань Au-Au між ланцюгами – 298 Å. В кільцевих моделях міжатомна відстань Au-I варіює в межах 270-275 Å, відстань Au-Au в межах ланцюга коливається від 288 до 351 Å, відстань Au-Au між ланцюгами змінюється трохи менше – від 289 до 293 Å.

Наведені в таблиці 2 величини питомої енергії когезії для моделей різної форми та розміру змінюються від 162.7 (для найбільш напруженої моделі) до 207.8 кДж/моль. Видно, що уже 20-членні кільця є практично ненапруженими, оскільки для них енергія когезія є практично такою ж, як для 24-членних.

Таблиця 1. Розраховані величини (ат. од.) повної енергії $E_{\text{повн}}$ молекулярних моделей AuI

Склад кластера	$E_{\text{повн}}$	Склад кластера	$E_{\text{повн}}$
$[(\text{AuI})_4]_2$ ланцюг	-1181.17499	$[(\text{AuI})_{12}]_3$ 3 кільця	-5315.66106
$[(\text{AuI})_{12}]_2$ ланцюг	-3543.62368	$[(\text{AuI})_{16}]_3$ 3 кільця	-7087.58539
$[(\text{AuI})_{12}]_2$ кільце	-3543.64270	$[(\text{AuI})_{20}]_3$ 3 кільця	-8859.49241
$[(\text{AuI})_{16}]_2$ 2 кільця	-4724.87774	$[(\text{AuI})_{12}]_4$ 4 кільця	-7087.44707
$[(\text{AuI})_{20}]_2$ 2 кільця	-5906.10918	$[(\text{AuI})_{16}]_4$ 4 кільця	-9450.29511
$[(\text{AuI})_{24}]_2$ 2 кільця	-7087.33856	$[(\text{AuI})_{20}]_4$ 4 кільця	-11812.88319

Таблиця 2. Розраховані величини (кДж/моль) питомої енергії когезії $E_{\text{когез}}$ молекулярних моделей AuI

Склад кластера	$E_{\text{когез}}$	Склад кластера	$E_{\text{когез}}$
$[(\text{AuI})_4]_2$ ланцюг	162.7	$[(\text{AuI})_{12}]_3$ 3 кільця	197.9
$[(\text{AuI})_{12}]_2$ ланцюг	181.4	$[(\text{AuI})_{16}]_3$ 3 кільця	199.9
$[(\text{AuI})_{12}]_2$ кільце	183.5	$[(\text{AuI})_{20}]_3$ 3 кільця	200.4
$[(\text{AuI})_{16}]_2$ 2 кільця	185.2	$[(\text{AuI})_{12}]_4$ 4 кільця	192.3
$[(\text{AuI})_{20}]_2$ 2 кільця	186.0	$[(\text{AuI})_{16}]_4$ 4 кільця	207.3
$[(\text{AuI})_{24}]_2$ 2 кільця	186.4	$[(\text{AuI})_{20}]_4$ 4 кільця	207.8

Величина енергії когезії закономірно збільшується для кільцевих структур із збільшенням кількості кілець у кластері. Для ланцюгової структури, що складається з 24 формульних одиниць, через істотну напругу на кінцях кластера, енергія когезії менша за відповідну величину для ізомерної кільцевої структури, яка сама є напруженою. Можна сподіватися, що із збільшенням розмірів моделей енергетичні характеристики для ланцюгових та кільцевих структур стануть майже однаковими.

1. *Sauer J.* Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // *Chem. Rev.* - 1989. – V. 89, N 1. - P. 199-255.

2. Jagodzinski H. Die Kristallstruktur des AuJ // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1959. - Bd. 112, H. 1-6. - S. 80-87.
3. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5661.
4. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
5. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., and Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. – 2010. – V. 132, N 15. – P. 154104/1 – 154104/19.
6. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347-1363.

ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ В ПРИСУТНОСТІ СИСТЕМ N-ГІДРОКСИФТАЛАМІД — ІНІЦІАТОР

Гринда Ю.М., Хавунко О.Ю., Онейда Й.О.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, yuriy.grynda@gmail.com

Вивчення ініційованого рідинно-фазового окислення кумену молекулярним киснем є важливим напрямком досліджень з огляду на його промислове значення [1]. Після виявлення ефективної каталітичної дії N-гідроксифталаміду (NHPI), в радикально-ланцюгових процесах, дослідження в цьому напрямку стали особливо інтенсивними [2].

Проведено дослідження окислення кумену молекулярним киснем за наявності пероксид бензоїлу (PB) та азодіізобутиронітрилу (AIBN) та в їх сумішах з NHPI в середовищі ацетонітрилу (ACN).

Кінетику окиснення досліджували газоволюмометрично за поглинанням кисню. Кількість поглинутого кисню вимірювали при постійній температурі 66°C і постійному парціальному тиску кисню – 1 атмосфера. За кінетичними кривими графічно визначали швидкість процесу окиснення (W_{exp}).

	[AIBN]	[PB]	[NHPI]	$W_{\text{exp}} \cdot 10^5$	$W_{\text{add}} \cdot 10^5$
	моль л ⁻¹	моль л ⁻¹	моль л ⁻¹	моль л ⁻¹ с ⁻¹	моль л ⁻¹ с ⁻¹
1	0,06	-	-	3,3	
2	-	0,06	-	1,6	
3	-	-	0,02	5,2	
4	0,06	0,06	-	3,9	3,6
5	0,06	-	0,02	9,3	6,1
6	-	0,06	0,02	6,1	5,4
7	0,06	0,06	0,02	8,9	6,3

Дані (дослід 3) показують, що NHPI також проявляє ініціюючі властивості. У випадку суміші ініціаторів W_{exp} при збереженні їхніх концентрацій у реакційному середовищі має описуватися рівнянням:

$$W_{\text{add}} = (W_{\text{PB}}^2 + W_{\text{AIBN}}^2 + W_{\text{NHPI}}^2)^{1/2}$$

де W_X — виміряна швидкість окиснення в присутності лише ініціатора X.

Результати дослідження показують, що лише у випадку класичних ініціаторів AIBN та PB їх сумісна дія є близькою до адитивної. У присутності ж у суміші NHPI обчислена за адитивним законом W_{add} є завжди значно меншою від експериментально виміряної швидкості W_{exp} , що свідчить про суттєвий синергетичний ефект, який пояснюється крім ініціюючої ще й каталітичною дією NHPI.

1. Suresh A. K., Sharma M. M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – 39, № 11. – P. 3958-3997.
2. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M. et al. Novel catalysis by N-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen // J. Org. Chem. – 1995. – 60, № 13. – P. 3934 – 3935.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ НИЗКОПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В СЛОИСТЫЙ КРИСТАЛЛ

Долженко Ю.И.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
udolzhenko@ukr.net

Интеркаляция – внедрение гостевых атомов и молекул в слоистые матрицы интенсивно исследуется с 70-х годов прошлого столетия [1]. Это вызвано как фундаментальным интересом к явлению, так и проявляемыми интеркалированными соединениями прикладными свойствами (каталитическая активность, высокая емкость аккумуляторов на их основе). При этом особый интерес вызывает механизм продвижения интеркалированных молекул в межслоевых промежутках. Если в случае графита диффузионный механизм не вызывает сомнений, то при внедрении органических молекул в слоистые полупроводники это может быть поток диссипации, а в случае существенного взаимодействия «гостевых» молекул и кристалла-«хозяина», сопровождающегося перестройкой кристаллической структуры, наблюдается продвижение фронта фазы [1–6]. Представляло интерес изучить подобного рода кинетику детальнее.

Прозрачные, диэлектрические, высоко текстурированные и ориентированные пленки $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CdCl_4$ (далее – $C_{10}-CdCl_4$) толщиной около 0,05 мм получали медленным охлаждением на поверхности водного раствора, содержащего стехиометрические количества $C_{10}H_{21}NH_2$ и $CdCl_2$, подкисленным HCl. С-параметр кристаллической решетки полученных пленок 51,62 ангстрема такой же, как у монокристаллов [3]. Кристаллы $C_{10}-CdCl_4$ имеют слоистую структуру, причем, плоскости, состоящие из октаэдров $CdCl_6$, окантованы сверху и снизу ионами $C_{10}H_{21}NH_3$ углеводородными цепями наружу. Таким образом слои контактируют углеводородными частями. Кинетические рентген-дифракционные исследования интеркаляции низкополярных молекул 1-хлорнафталина (далее $C_{10}H_7Cl$) проводили *in situ* на приборе Rigaku Geiger-flex (Model 2027 with copper target) с непрерывной регистрацией астрономического времени при последовательном получении дифрактограмм одной и той же области углов 2Θ . Внедрение молекул $C_{10}H_7Cl$ увеличивает с-параметр решетки до 59,1 ангстрем.

Процесс интеркаляции-деинтеркаляции оказался высоко обратимым. На рис.1 представлены дифрактограммы последовательных стадий интеркаляции-деинтеркаляции. После нескольких циклов дифрактограммы не теряли своего высокого качества.

В работе [2] было показано, что при интеркаляции органических молекул в слоистые кристаллы широкозонных полупроводников возникает расклинивающее давление Ребиндера-Дерягина. Межслоевая трещина при соблюдении условия Гриффитса [2] самопроизвольно и достаточно легко [2] распространяется в глубь тела кристалла, открывая возможность для дальнейшего продвижения интеркалирующих молекул. Явление, которое может быть интерпретировано, как возникновение и продвижение трещины Гриффитса, наблюдалось визуально в данном исследовании. Под микроскопом в поляризованном свете при контакте жидкого $C_{10}H_7Cl$ с торцом пленки $C_{10}-CdCl_4$ перпендикулярно торцу вдоль плоскости пленки наблюдалось продвижение «волны беспорядка», которая представляла собой ярко выраженную темную полосу (более темную внутри полосы и менее интенсивную к краям), параллельную торцу, шириной порядка 5% линейного размера пленки. При этом скорость продвижения «волны беспорядка» оказалась «гигантской». Пленку с линейным

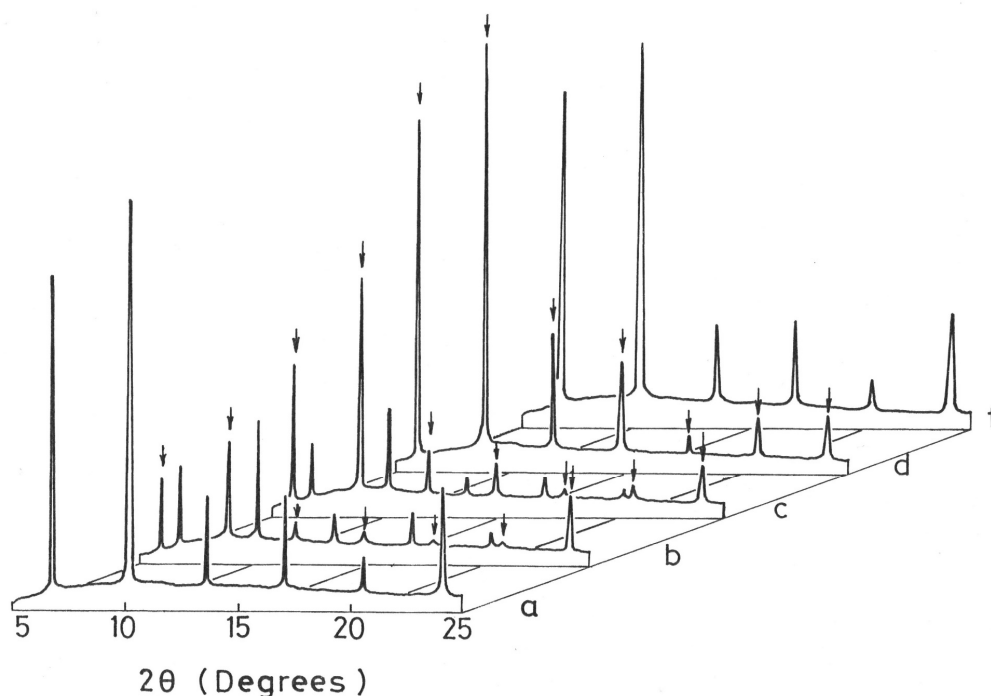


Рис.1.–Дифракционные рефлексы последовательных стадий интеркаляции: а, f–исходный и деинтеркалированный образцы, б–д–интеркалированные образцы; рефлексы интеркалированных фаз отмечены стрелками.

размером порядка 5 мм она пробегала менее, чем за секунду. Эффект неизменно воспроизводился на всех образцах.

В данном исследовании, учитывая строение «гостевых» молекул и кристаллов $C_{10}-CdCl_4$, с достаточной уверенностью можно полагать, что это взаимодействие носит слабый ван-дер-ваальсов характер и продвижение молекул $C_{10}H_7Cl$ в межслоевом пространстве осуществляется диффузией по механизму, соответствующему стационарной конвективной диффузии [8], причем в качестве толщины эффективного диффузионного слоя можно рассматривать критическую длину трещины Гриффитса.

При стационарной конвективной диффузии перенос массы [8] вещества (Δm_0) через площадку, перпендикулярную направлению диффузии, за время τ описывается уравнением (1)

$$\Delta m = m_0(1 - e^{-k\tau}) ; \quad (1)$$

m_0 соответствует массе молекул, продиффундировавших за время $\tau=\infty$, а k имеет смысл константы скорости процесса, зависящей от коэффициента диффузии.

Если рассматриваемая модель верна, следует ожидать экспоненциальной зависимости роста массы проинтеркалированной фазы от времени. Результаты исследований представлены на рис.2.

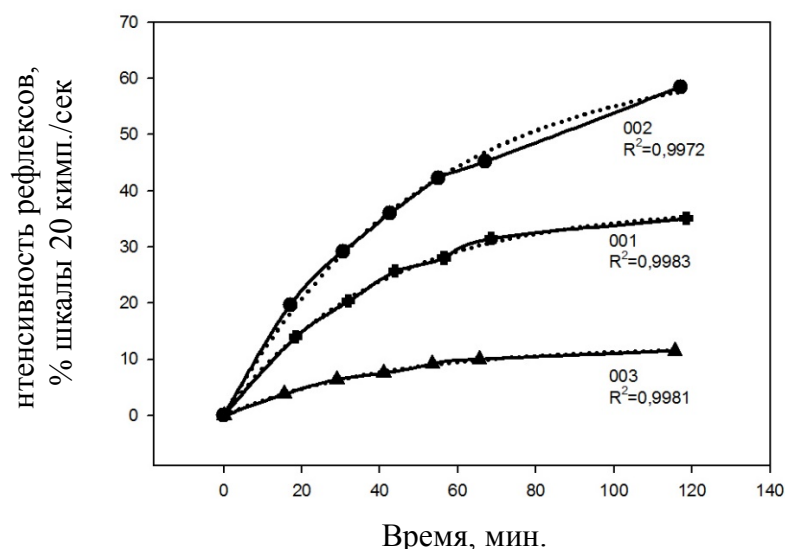


Рис.2. – Кинетические кривые

Массу проинтеркалированной фазы оценивали по абсолютной интенсивности рефлексов рентгеновской дифракции, полученных в результате *in situ* измерений. Учитывая, что интеркалированная фаза и фаза-«хозяин» достаточно идентичны, есть основания надеяться, что закон аддитивности интенсивностей рефлексов смеси фаз в нашем случае соблюдается. Кинетические кривые и линии тренда построены с помощью программы SYSTAT.SigmaPlot.10.0.1. Статистическая обработка произведена с помощью той же программы.

На удивление, все кинетические кривые с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 > 0,99$) описываются уравнениями вида (1):

для рефлекса 001 – $37(1 - e^{-0,0259\tau})$, для рефлекса 002 – $64,1(1 - e^{-0,0196\tau})$ и для рефлекса 003 – $12,3(1 - e^{-0,0246\tau})$. Учитывая принятые в рассмотрении допущения и не претендуя на количественно строгую связь полученных статистически констант с модельными представлениями, тем не менее, кажется, есть достаточные основания утверждать, что характер зависимости подтверждается убедительно и интеркаляция молекул 1-хлорнафталина в слоистые кристаллы $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CdCl_4$ действительно контролируется диффузией.

1. Koshkin V.M. Intercalation of semiconductors: thermodynamics, kinetics, electronics // Materials Science Forum, Switzerland, 1992. – Vol. 91–93. – С.781–786

2. Кошкин В.М., Мильнер А.П., Особенности переноса массы в слоистых средах. Явление экстеркаляции // Письма в ЖТФ. – 1983 – Vol. 23. –С. 1431–1435.

3. Dolzhenko Yu., Inabe T., Maruyama Y. In Situ X-Ray Observation on the Intercalation of Weak Interaction Molecules into Perovskite-Type Layered Crystals $(C_9H_{19}NH_3)_2PbI_4$ and $(C_{10}H_{21}NH_3)_2CdCl_4$ // Bull.Chem.Soc. of Japan. 1986 – Vol. 59 – P. 563–567.

4. Yu. Dolzhenko, V.M. Koshkin, O. Kuznyanaya, E. Ovechkina et al, The Investigation of the Kinetics of Molecules Penetration into the Layer Crystals // XXXIX Congreso Nacional de Fisica, Oct. 1996. Exonventode Santo Domingo, Oaxaca, Mexico. Programa i Resumenes. – P. 5SF1.1

5. V. Koshkin, N. Tkachenko, O. Yurchenko, Yu. Dolzhenko, V. Glushko, Kinetics of Intercalation // Functional Materials. 1998. – Vol. 5, №4 – P. 566–571.

6. Фридель Ж. Дислокации.– М.: Мир, 1967. – 460 с.

7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М: ВШ, 1988. – 496 с.

ЗНИЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ШУМУ ТИТАНОВОГО КАТОДА АМПЕРОМЕТРИЧНОЇ КОМІРКИ

Зінчук О.В., Букет О.І.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, olhazinchuk@gmail.com

Електрохімічний шум межі поділу “електрод – електроліт” вивчений недостатньо. Він є значимою проблемою для систем вимірювання, які базуються на електрохімічних комірках. Для електрохімічних сенсорів цей шум визначає роздільну здатність, яку збільшують зазвичай використовуючи підвищення коефіцієнту перетворення концентрації в аналітичний сигнал. Електрохімічний шум комірки при цьому часто ігнорують, вважаючи його стабільним, і математично або апаратно вилучають з вимірюваного сигналу. Такий шумовий сигнал називають фоновим струмом. Деякі його складові можна передбачити і навіть розрахувати кількісно за відомими поляризаційними кривими. Проте існують складові електрохімічного шуму, величина яких не піддається оцінці апріорі.

Відомі дослідження електрохімічного шуму стосувалися [1] і стосуються [2,3] лише його високочастотних складових. Припущення щодо корозійного походження такого струму висловлювалися давно [1]. Проте конкретних пропозицій щодо зниження такого шуму не було розроблено. Проблема зниження електрохімічного шуму постала після поширення амперометричних сенсорів у промислових газоаналізаторах. При цьому завжди вважалося, що знижувати необхідно електрохімічний шум у стаціонарних умовах функціонування електрохімічного сенсора.

Сьогодні з'явилася ще одна задача, спрямована на зниження електрохімічного шуму. Ця задача спрямована на вирішення проблеми скорочення часу від моменту одержання завдання на виготовлення конкретного сенсора до моменту його передачі замовнику у повній відповідності з технічним завданням. Причиною виникнення такої проблеми є факт появи неприйнятно високого фонового струму амперометричного сенсора одразу після його виготовлення. Такий підвищений фоновий струм може зберігатися від однієї доби до одного місяця й більше. У випадку використання складних композиційних електродів зниження надто високого фонового струму до прийнятних значень пояснюють старінням активних мас і каталізаторів у системі з обраним розчином електроліту. Штучне прискорення старіння за підвищеної температури необхідно проводити в “кліматичних камерах”, тобто потребує спеціального обладнання. Для багатьох сенсорних систем старіння за підвищеної температури може викликати скорочення терміну служби у випадках, якщо вони засновані на системах з нерівноважним масообміном між електролітом й аналізованим середовищем або включають метастабільні витратні матеріали. Тому розробка альтернативних методів зниження нестационарного електрохімічного шуму є актуальною задачею.

Підвищений фоновий струм одразу після виготовлення є характерним для електродів з чистого титану. На них зниження й стабілізація фонового струму потребує від однієї доби до одного тижня. При цьому за всіма іншими технічними характеристиками такий сенсор повністю відповідає технічним умовам одразу після виготовлення. Проблема підвищеного фонового струму титанових електродів повинна мати переважно корозійну природу з огляду на термодинамічні особливості титану у системі з киснево-водним середовищем. Тому підходи до її вирішення мають базуватися на особливостях пасивації поверхні титану.

Дослідження пасивації титану проводили на електродах з титанової фольги марки ВТ1-00 за триелектродною схемою з розділенням катодного і анодного просторів. Зміну товщини оксидного покриття оцінювали зіставленням цифрових фотографій одержаних під незмінним кутом зору при ідентичному освітленні. Вплив обраного режиму пасивації на пористі титанові електроди оцінювали за триелектродною схемою з розділенням катодного і анодного простору. Вимірювання проводили у нейтральних і слабокислих розчинах галогенідів лужних металів. Визначення активності титанового електрода як катода у реакції

відновлення окислювальних газів проводили при подачі хлор-повітряної суміші від електрохімічного генератора хлору.

Титанові електроди після механічної обробки одержують механічні пошкодження захисної оксидної плівки. Титанову фольгу перед дослідом зачищали наждачним папером, що імітує механічні пошкодження при виготовленні електрода. Після цього потенціал титанового електрода зростає у часі від -0.25 В й стабілізується на величинах близько $+0.20$ В протягом часу від 10 год за температури 10 °С. Підвищення температури прискорює цей процес. Поляризація електрода від моменту його виготовлення потенціалом $+0.20$ В дає анодний фоновий струм, який від 10 мкА знижується до $0.10 \dots 0.05$ мкА протягом двох-трьох діб за температури 10 °С. До необхідного за технічними умовами значення в 0.01 мкА фоновий струм може знижуватися протягом кількох діб. Така поведінка електрода вказує на зарощування пошкоджених оксидних плівок продуктами електрохімічної корозії.

Прискорити зниження й стабілізацію фонового струму без використання “кліматичної камери” лише посиленням анодної поляризації не вдається, оскільки при цьому утворюються товщі й щільніші оксидні плівки, омичний опір яких знижує активність електрода при його використанні як катода для відновлення, наприклад, хлору. Необхідно розробити метод прискорення швидкості корозії титану, що не збільшує опір нових оксидних плівок і не впливає на величину струму сигналу титанового електрода у реакції, наприклад, відновлення хлору.

Запропонували метод імпульсно-реверсної поляризації титану, який відповідає наступним уявленням про відповідні процеси: анодний імпульс з високою амплітудою сприяє утворенню багатьох зародків нової оксидної фази, низька тривалість імпульсу не дозволяє виникнути значним транспортним обмеженням, наступний короточасний катодний імпульс частково “розбиває” оксидні фази, багаторазове чергування катодних і анодних імпульсів сприяє формуванню тонкого й щільного оксидного шару, який з одного боку припиняє корозію титану й стабілізує фоновий струм, а з другого боку не чинить високого омичного опору.

Експериментально встановлено, що будь-які варіанти поляризації з тривалістю періоду більше $1 \cdot 10^{-3}$ с вкривають електрод товстою ~ 100 нм оксидною плівкою (за даними інтерферометрії). Така оксидна плівка робить електрод інактивним до реакції відновлення хлору. Тобто електрод втрачає здатність бути робочим електродом сенсора. Необхідний ефект утворення тонкої оксидної плівки стабільного складу досягається при чергуванні анодної ($+1.0$ В) і катодної (-0.1 В) поляризації імпульсами рівної тривалості $1 \cdot 10^{-5}$ с протягом 5 хв. Безструмовий потенціал підготованих таким чином електродів стабілізується на величині близько $+0.2$ В протягом 15 хв, а фоновий струм стабілізується протягом 5 хв. Оброблений за імпульсно-реверсного режиму електрод із титанової фольги витримує стаціонарну поляризацію до $+3.0$ В без потовщення пасивних плівок (зміна товщини визначається ні візуально, ні інтерферометрією в оптичному діапазоні). Для порівняння, електрод після механічної зачистки поверхні вкривається оксидною плівкою жовтого кольору після стаціонарної поляризації при потенціалі $+2.0$ В.

Зниження амплітуди анодних імпульсів має сприяти утворенню тонших оксидних плівок. Серія експериментів показала, що 5 хв обробки анодними імпульсами $+0.6$ В і катодними імпульсами -0.1 В при сумарній тривалості періоду $2 \cdot 10^{-5}$ с дозволяє досягти стабілізації фонового струму титанового пористого електрода при потенціалі $+0.20$ В після виготовлення за 10 хв (з урахуванням тривалості підготовчих операцій і імпульсної обробки). При цьому активність титану як катода для відновлення хлору практично не знижується.

Таким чином, розроблено метод швидкого зниження електрохімічного шуму (фонового струму) титанових електродів амперометричних сенсорів після їх виготовлення, який базується на посиленні захисту поверхні титану від корозії шляхом проведення імпульсно-реверсної поляризації анодними імпульсами $+0.60$ В і катодними імпульсами -0.1 В рівної тривалості $1 \cdot 10^{-5}$ с протягом 5 хв. За такого режиму утворюється тонка (зміну товщини не

реєструє інтерферометрія в оптичному діапазоні) й щільна (гальмує фоновий струм корозійної природи) оксидна плівка з низьким омичним опором (не знижує суттєво корисний сигнал у реакції катодного відновлення хлору).

10. *Тягай В.А.* Электрохимический шум / В.А. Тягай // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1976. – Т. 11. – С. 109 – 175.

11. *Реформатская И.И.* Электрохимический шум как характеристика склонности углеродистых сталей к питтинговой и язвенной коррозии / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, О.Ю. Артамонов, В.Д. Чибышева // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки – Вып. № 5. – Т. 18. – 2013 – С. 2317-2318.

12. *Rocha P.R.F.* Electrochemical noise and impedance of Au electrode-electrolyte interfaces enabling extracellular detection of glioma cell populations / Paulo R. F. Rocha, Paul Schlett, Ulrike Kintzel, Volker Mailänder, Lode K. J. Vandamme, Gunther Zeck, Henrique L. Gomes, Fabio Biscarini, Dago M. de Leeuw // The Nature: Scientific Reports. – V 6. – 2016. – Article number: 34843.

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ НА МЕЖІ ПОДІЛУ КРЕМНЕЗЕМ – ВОДА

Кравченко А.А., Філоненко О.В., Дем'яненко Є.М.

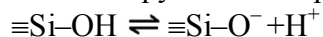
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, kravchenkoandrew7@gmail.com

Високодисперсний кремнезем, завдяки фізико-хімічним властивостям, зокрема, добре розвиненій поверхні, хімічній інертності та значній адсорбційній ємності використовується як сорбент і носій лікарських препаратів у медицині, біотехнологіях тощо. Дослідження протолітичної рівноваги на поверхні кремнезему є важливим, оскільки структура гідроксильного шару поверхні визначає його властивості. За відсутності обґрунтованого пояснення одержаних експериментальних даних щодо протолітичної рівноваги силанольних груп виникає потреба в їх аналізі на молекулярному рівні.

В даній роботі розраховано рівноважну просторову структуру та енергетичні параметри ($\Delta E_{\text{реакц}}$ і $\Delta G_{\text{реакц}}$) реакції депротонування силанольної групи молекул силікатних кислоти, які містили від 1 до 20 силіцій-кисневих тетраедрів.

Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини з обмінно-корреляційним функціоналом B3LYP та валентно-розщепленим базисом 6-31++G(d,p) та напівемпіричним методом PM7. Вплив водного середовища враховувався в рамках континуальної моделі розчинника (PCM).

Реакцію депротонування силанольних груп можна представити наступною схемою:



В якості початкового стану розглядався комплекс, який містить молекулу силікатної кислоти, що взаємодіє з чотирма молекулами води без перенесення протона (рис. 1, а). Інший стан утворюється при перенесенні протона по ланцюгу силанольна група \rightarrow молекула H_2O першої гідратної оболонки \rightarrow молекула H_2O другої гідратної оболонки. При цьому утворюється іон гідроксонію, який, разом із депротонованою силанольною групою, розміщувалися у протилежних вершинах тригональної біпіраміди, основу якої складають атоми кисню трьох молекул води (рис. 1, б).

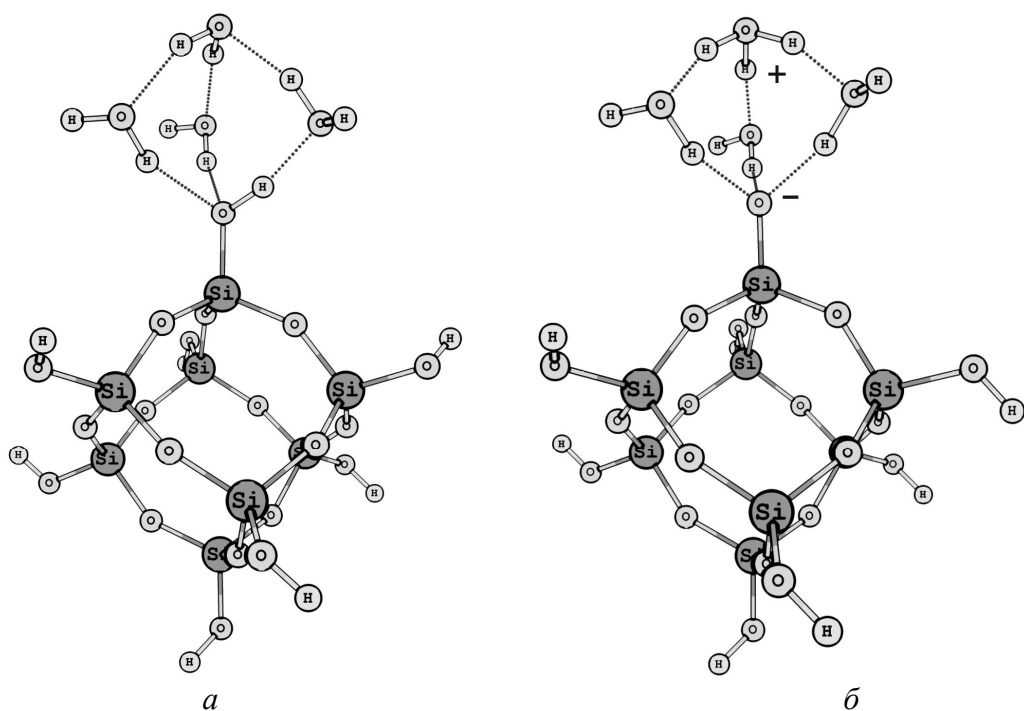


Рисунок 1. Рівноважні структури комплексу $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: а)- стан з неіонізованою силанольною групою; б)- стан з депротонованою силанольною групою.

Виходячи із результатів розрахунку рівноважних значень структурних та енергетичних величин комплексів силікатних кислот, можна стверджувати, що при поетапному збільшенні кількості силіцій-кисневих тетраедрів в олігомерах відбувається зменшення довжини міжатомних зв'язків та зміна зарядів на атомах, що відображається у зменшенні константи депротонування силанольних груп pK_a .

ПОЛІТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕТИН $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ – TlPbI_3

Левковець С.І., Левковець В.І., Піскач Л.В., Олексюк І.Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

ya.hhhggg@yandex.ua

Бінарні галогеніди Талію та Плюмбуму, і тверді розчини на їх основі є перспективними матеріалами оптоелектроніки, зокрема як напівпровідникові детектори іонізуючого випромінювання [1–6]. TlBr є альтернативною поширеним детекторним матеріалам, таким як CdTe , CdZnTe і HgI_2 [7–9]. Дослідження перетину $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ – TlPbI_3 , що входить до складу квазіпотрійної взаємної системи $2\text{TlBr} + \text{PbI}_2 \rightleftharpoons 2\text{TlI} + \text{PbBr}_2$ є продовженням роботи з пошуку нових детекторних матеріалів.

Метою роботи є вивчення фізико-хімічної взаємодії між компонентами та побудова політермічного перетину $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ – TlPbI_3 .

$\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ утворюється на неквазібінарному перетині TlPb_2Br_5 –“ TlPb_2I_5 ”. Сполука плавиться конгруентно при 625 К, кристалізується в тетрагональній сингонії (ПГ $I4/mcm$). Сполука TlPbI_3 утворюється в системі TlI – PbI_2 , плавиться конгруентно при 633 К [10, 11] та кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ $Smcm$, $a=0,4625(2)$, $b=1,4885(4)$, $c=1,1857(4)$ нм) [12].

Для дослідження перерізу $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ – TlPbI_3 синтезували 6 зразків. Вихідними матеріалами для приготування сплавів слугували попередньо отримані та очищені зонною перекристалізацією бінарні галогеніди. Максимальна температура синтезу становила 873 К.

Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (20 K/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим та диференційно-термічним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK α -випромінювання, інтервал знімання $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок $0,05^\circ$, експозиція – 5 с) (рис. 1). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопар.

Сполука TlPb₂BrI₄ проіндексована в тетрагональній сингонії, просторова група *I4/mcm* ($a=0,87039(3)$, $c=1,52692(6)$ нм), TlPbI₃ – в ромбічній сингонії, просторова група *Cmcm* ($a=0,462653(6)$, $b=1,4882(2)$, $c=1,1833(2)$ нм).

За даними РФА, протяжність твердих розчинів на основі вихідних компонентів є незначною.

Політермічний переріз системи TlPb₂BrI₄–TlPbI₃ представлено на рис. 2. Система є V типу за класифікацією Розебома, тобто показує евтектичну взаємодію між компонентами системи. Координати евтектичної точки: 70 мол. % TlPbI₃, 602 К.

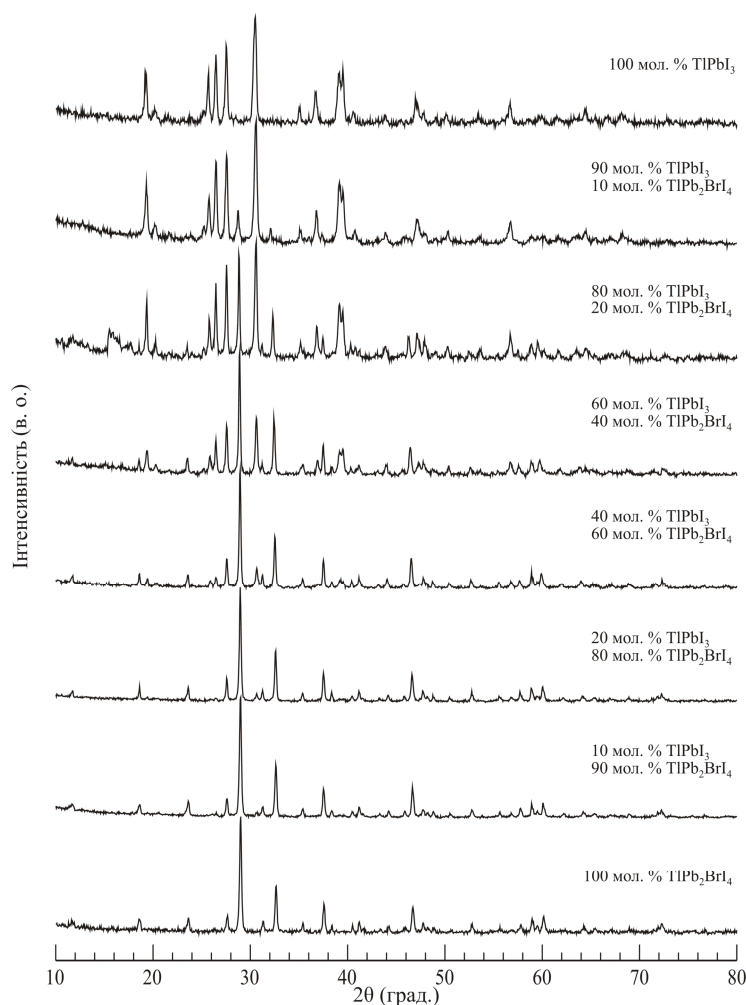


Рис. 1. Дифрактограми отриманих зразків системи TlPb₂BrI₄–TlPbI₃

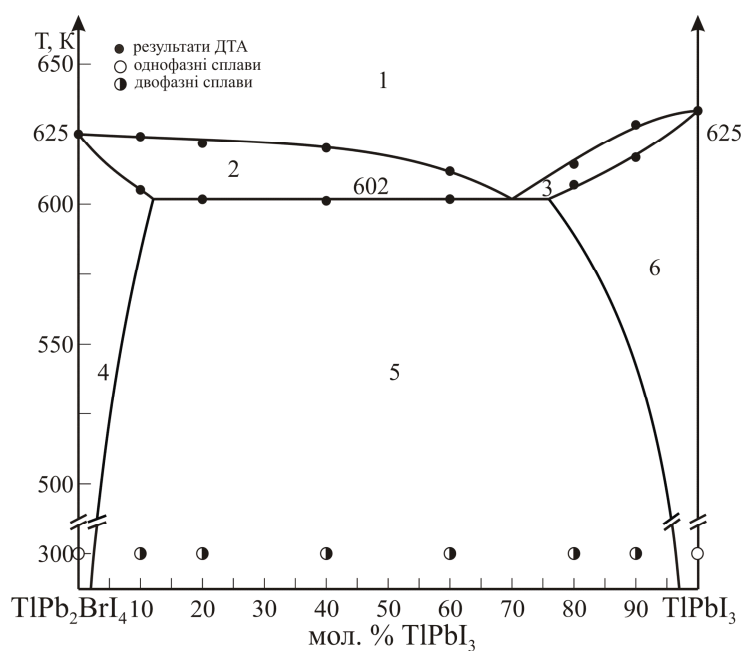


Рис. 2. Політермічний перетин системи $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ - TlPbI_3 :
1-L, 2-L+ α , 3-L+ β , 4- α , 5- α + β , 6- β

1. TlBr and $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ crystals for γ -ray detectors / [Churilov A. V., Ciampi G., Kim H. et. al.] // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312. – P. 1221–1227.
2. TlBr crystal growth, purification and characterisation [Kozlov V., Leskela M., Prohaska T. et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. A. – 2004. – V. 531. – P. 165–173.
3. Long-term room temperature stability of TlBr gamma detectors / [Conway A. M., Voss L. F., Nelson A. J. et. al.] // Proc. of SPIE. – 2016. – V. 8142. – 81420J-1.
4. Lead iodide crystals for use in gamma-ray detection / [David D. C., Burger A., Wang W. et. al.] // SPIE. – 1992. – V. 1734. – P. 146–151.
5. Lead-iodide-based nanoscintillators for detection of ionizing radiation / [Withers N. J., Akins B. A., Rivera A. C. et. al.] // Proc. of SPIE. – 2009. – V. 7304. – P. 73041N-1.
6. Chaudhary S. K. Lead Iodide Crystals as Input Material for Radiation Detectors / S. K. Chaudhary // Crystal Structure Theory and Applications. – 2012. – V. 1. – P. 21–24.
7. Improved spectrometric characteristics of thallium bromide nuclear radiation detectors / [Hitomi K., Murayama T., Shoji T. et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. A. – 1999. – V. 428. – № 2–3. – P. 372–378.
8. A comparison of the X-ray performance of TlBr crystals grown by the Bridgman–Stockbarger and travelling molten zone methods / [Gostilo V., Owens A., Bavdaz M. et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. A. – 2003. – V. 509. – № 1–3. – P. 47–51.
9. Hitomi K. Influence of zone purification process on TlBr crystals for radiation detector fabrication / K. Hitomi, T. Onodera, T. Shoji // Nucl. Instr. and Meth. A. – 2007. – V. 579. – P. 153–156.
10. Фазовые равновесия в системах TlI-Pb(Sn)I_2 и свойства соединений / [Переш Е. Ю., Лазарев В. Б., Цигика В. В. и др.] // ЖНХ. – 1980. – Т. 25. – № 5. – С. 1368–1371.
11. Rabenau A. Phasengleichgewichte in system TlI-PbI_2 / A. Rabenau, R. Knier // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – V. 553. – P. 219–225.
12. Stoeger W. Die Kristallstrukturen von TlPbI_3 und Tl_4PbI_6 / W. Stoeger // Z. Naturforsch. – 1977. – V. 32. – P. 975–981.

ВИНИКНЕННЯ ТА ЕВОЛЮЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Михайлова Ю.М., Чайка М.В.

Житомирський державний університет ім. Івана Франка

mikhailova.yulia.ch@yandex.ua

В результаті Великого вибуху, який стався 10-15 млрд років тому, утворилося понад 300 елементарних частин (кварків, фотонів, нейтрино, електронів, позитронів, протонів, нейтронів та ін.). Весь видимий Всесвіт утворився єдиним актом і поширюється досі – це супроводжується охолодженням речовини і випромінюваннями. Про це поширення свідчить зсув спектральних ліній віддалених галактик в червону частину спектру («червоне зміщення»).

Еволюція хімічних елементів почалася після зниження температури, з'єднанням протонів з нейтронами з утворенням ізотопів H, He. Термоядерні реакції утворення хімічних елементів з елементарних частин відбуваються за надвисоких температур і тиску та супроводжуються зіткненням заряджених частин. Таке «водневе згоряння» постійно відбувається на Сонці і забезпечує енергією біосферу для термодинамічної підтримки гомеостазу життя. Отже, вихідним матеріалом для побудови всіх елементів був Водень [1].

Водень став складовим елементом перших зірок. Розрізняють блакитні, жовті, червоні гіганти, білі карлики, нейтронні зірки та чорні діри. В блакитних зірках за колосальних температур зливаються протони. З плином часу, що триває мільярди років, Водень повністю перетворюється в Гелій, а зірка тим часом стискається. В її товщі росте тиск, а температура сягає декількох мільярдів градусів. При таких умовах зливаються ядра 4^2He , утворюючи ядра більш важких елементів.

З часом оболонка гігантської зірки потроху «згасає» і тьмяніє, тоді як її ядро сильно стискається, а температура в ньому досягає понад десять млрд градусів. Час існування такого світила складає десятки або навіть сотні тисяч років і поступово добігає кінця.

Синтез більш важких елементів у "ядерній кузні" призводить до утворення ядер Каліфорнію. Температура в ядрі такої зірки раптово зростає до 20 млрд градусів – і вона вибухає. Її спалах яскравіший сяйва всіх зірок Галактики, і таку зірку в астрономії називають Надновою. Вибух є настільки колосальним, що зоряна оболонка розлітається на менші частинки – протони й електрони, які знову утворюють атоми водню. Отже, зоряний цикл «революційних» світил починається і завершується «вселенським первістком» – Воднем.

Крім того, внаслідок такого космічного вибуху одночасно утворюються ядра, а отже – і атоми більш важких елементів (He, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe та інших). З таких хмар елементів потім формуються нові зірки і планети [2].

За словами Карла Сагана: «Космос є всередині нас, ми зроблені з зоряної речовини, ми – це спосіб, яким Космос пізнає себе».

Кремній – в каменях, кисень – в повітрі, вуглець – в наших ДНК, залізо – в наших хмарочосах, срібло – в прикрасах. Все було народжено в зірках мільярди років тому. Наша планета, наша цивілізація, ми самі – зоряний пил.

1. Рудишин, С. Д. Основи біогеохімії [Текст] : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / С. Д. Рудишин. - Київ : Академія, 2013. – 29-32 с.

2. Максимов І. Поширеність хімічних елементів на Землі та у Всесвіті / Ігор Максимов // Хімія. Шкільний світ : газ. для вчителів хімії. – 2010. - N 29. – 8 с.

ФЕРУМОВМІСНІ ШАРУВАТІ ПОДВІЙНІ ГІДРОКСИДИ ЯК ПРОДУКТІ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Павленко О.Ю., Лавриненко О.М., Щукін Ю.С.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,
scorpioless@yandex.ru

На сьогоднішній день змішані ферумовмісні шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) широко використовуються у якості дисперсної сировини для отримання складних оксидів та феритів перехідних 3d-металів [1]. Ізоморфне заміщення катіонів Fe^{2+} у гідроксидних шарах Fe(II)-Fe(III) ШПГ (Green Rust, GR) на катіони інших металів надає їх структурі стійкості проти окиснення та запобігає її подальшому перетворенню на фази відповідних оксидів та оксигідроксидів. Отже, утворення фази змішаних ШПГ суттєво ускладнює процес формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей [2].

Метою роботи є характеристика змішаних ШПГ, утворених на поверхні вуглецевої сталі при її контакті з водними розчинами сульфатів перехідних 3d-металів.

Об'єкти та методи дослідження. Частинки мінеральних фаз формували на поверхні обертового дискового електроду, виготовленого із сталі 3, за умов вільного надходження повітря в зону реакції. Дисперсійним середовищем вибрано розчини сульфатів цинку, ніколу, кобальту та міді з концентрацією металів 100 мг/дм^3 за значення $\text{pH} = 6,5$. Процес проводили при $T = 50^\circ\text{C}$. Для дослідження використовували рентгенофазовий аналіз (РФА), термогравіметрію (ТГ/ДТГ, ДТА) та рентгенфлуоресцентну спектроскопію (РФС).

Результати та обговорення. За даними РФА на поверхні сталі, яка контактує з водними розчинами неорганічних солей перехідних 3d-металів, утворюються фази феришпінелі, оксигідроксидів феруму (лепідокрокіту та гетиту) і шаруватих подвійних гідроксидів, структура яких ідентична структурі GR II (JCPDS file №41-0014). За даними РФС масове співвідношення металів ($\text{Fe} : \text{Me}$) у мінеральних сумішах визначається природою катіонів дисперсійного середовища і варіює від $94 : 6$ (мас.%) для системи CuSO_4 до $79,5 : 19,5$ (мас.%) для систем ZnSO_4 і NiSO_4 . Порівняння параметрів кристалічної решітки чистого і допованого катіонами відповідних металів GR II, які кристалізуються у тригональній (ромбоєдричній) сингонії, показало, що вони практично співпадають для системи CoSO_4 і дорівнюють $a = 0,317 \text{ нм}$, $c = 1,09 \text{ нм}$, та збільшуються для системи ZnSO_4 до значень $a = 0,3172 \text{ нм}$, $c = 1,1013 \text{ нм}$, а для системи NiSO_4 – до значень $a = 0,3219 \text{ нм}$, $c = 1,1021 \text{ нм}$. При цьому розміри первинних частинок (кристалітів) змішаних ШПГ варіюють від $7,9 \text{ нм}$ (система CoSO_4) до $16,2 \text{ нм}$ (система ZnSO_4). Фазове перетворення таких структур проходить за температур $625 - 780^\circ\text{C}$ і супроводжується деструкцією аніонів та втратою маси від $14,7\%$ для системи CoSO_4 до $28,2\%$ для системи NiSO_4 . У всіх випадках продуктом термічного перетворення змішаних ШПГ є гематит, допований відповідними катіонами, а не феришпінель, що пояснюється порушенням феритного співвідношення (1:2) у самій фазі-прекурсорі.

1. Li F., Liu J.J., Evans D.G., Duan X. Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}$, Co , and Ni) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, No 8 – P. 1597–1602. doi: 10.1021/cm035248c.

2. Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Netreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispersion method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles // Nanostudies – 2013. – No 7. – pp. 295-322.

АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ І $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$: ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З ІОНАМИ Hg^{2+} ТА ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

Подзюбанчук І.О.¹, Кусяк А.П.¹, Горбик П.П.², Опанащук Н.М.³

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, illia1223@ukr.net

³Житомирський національний агроекологічний університет

Враховуючи високу токсичність іонів Hg^{2+} на живі організми, логічним було дослідження перш за все вилучення цих іонів з водних розчинів з метою з'ясування механізму та оптимізації процесів адсорбції даних іонів на поверхнях композитів.

Саме тому ми синтезували високодисперсні композиційні матеріали на основі магнетиту, а тетраетоксисилан і *n*-бутилортотитанат, як модифікаторів поверхні, використано через можливість утворення полімерних оболонок, що поліпшило адсорбційну активність композиційного матеріалу.

Для досліджень використовували фракцію частинок магнетиту розміром 10 – 30 нм, яка відповідає однодоменному стану з питомою поверхнею $S = 90 - 180 \text{ м}^2/\text{г}$. Методами рентгеноструктурного аналізу ідентифіковано фазу Fe_3O_4 . Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3 – 24 нм та еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно.

Вимірювання концентрації іонів Hg^{2+} здійснювали на ФЕК-56М при довжині хвилі $490 \pm 5 \text{ нм}$, попередньо провівши екстракцію однозаміщеного дитизонату в CCl_4 . Розчин від композиту, після адсорбції, відділяли декантацією на постійному магніті, pH-потенціометричні вимірювання проводили на приладі І-160М. Досліджено властивості адсорбції-десорбції магніточутливих композитів щодо іонів Hg^{2+} з водних розчинів в динамічному режимі при кімнатній температурі.

Дослідження адсорбційних властивостей сорбентів у водному середовищі в залежності від pH здійснювали в діапазоні від 2,7 до 7,7 з використанням ацетатно – аміачного буферного розчину. Для вивчення кінетики адсорбції йонів готували розчин з $C(\text{Hg}^{2+}) = 36 \text{ мг / л}$ при pH 2,7. Час контакту 15 – 180 хвилин.

Для сполук Hg^{2+} характерні реакції комплексоутворення. Найхарактерніші координаційні числа 2, 4, рідко 6, а для Hg^+ — лише 2. Цим координаційним числам відповідають sp^3 , sp^3d^2 і sp гібридизація валентних орбіталей останнього енергетичного рівня іонів Hg^{2+} . Найчастіше катіон Hg^{2+} утворює лінійні комплекси. Оскільки $(n-1)d$ підрівень у комплексах завершений $[(n-1)d^{10}]$, тому комплексні іони Hg^{2+} з неорганічними лігандами безбарвні. Найстійкішими в розчинах є комплексні сполуки Hg^{2+} з координаційним числом 2, набагато слабкіше приєднуються додаткові ліганди, що добудовують координаційну сферу Hg^{2+} до тетраедра. Майже всі сполуки Hg в кристалічному стані та в розчинах мають координаційну будову. Характерною ознакою таких комплексів є висока константа стійкості. Так, для $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ вона становить $1,02 \cdot 10^{17}$, для $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ $1,66 \cdot 10^{15}$, для $[\text{HgI}_4]^{2-}$ $6,76 \cdot 10^{29}$, а для комплексу $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ $1,02 \cdot 10^7$. Стійкішими є комплекси з координаційним числом 2. Так, під дією аміаку на розчин HgCl_2 , який містить також хлорид амонію NH_4Cl , утворюється діаміакат. У цій сполуці зв'язок іона Hg^{2+} з молекулою NH_3 досить міцний, тобто електронна пара молекули NH_3 значно зміщена в бік іона Hg^{2+} . Зв'язки N—H стають більш полярними, координований іоном Hg^{2+} аміак, набуває здатності до протолітичної дисоціації. Саме тому в розчинах, де іони NH_4^+ відсутні, комплекс $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ перетворюється на амідохлорид ртуті. Відомо ще досить багато інших комплексних сполук Hg^{2+} в яких лігандом виступає депротонований аміак.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ СИЛІКАГЕЛЮ, *IN SITU* МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІ-4-МЕТАКРОІЛОКСИ-(4'- КАРБОКСИ)АЗОБЕНЗЕНОМ

*Полонська Я.А.¹, Яновська Е.С.¹, Савченко І.О.¹, Кобилюх А.¹,
Кичкирук О.Ю.², Кравець Т.М.²*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

yana.buryachenko.93@gmail.com

²Житомирський державний університет ім.І.Франка

Модифікація поверхні поруватих неорганічних матеріалів нітрогенвмісними полімерами дозволяє отримати сорбенти для вилучення зі стічних вод йонів токсичних металів за рахунок їх комплексоутворення з атомами нітрогену іммобілізованого полімеру [1, 2].

Одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними сорбційними властивостями є полімеризаційна або *in situ* іммобілізація, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорганічного носія без ініціаторів.

Перевагами такого способу закріплення полімеру на твердій поверхні у порівнянні з фізичною адсорбцією попередньо синтезованих полімерів є оптимальне (як енергетичне, так і геометричне) розташування макромолекул на твердій поверхні, яке зміцнює закріплення полімеру на неорганічному носії і цим створює додаткові можливості для процесів регенерації при багаторазовому застосуванні одержаного композитного матеріалу у якості сорбента, та можливість самоорганізації полімерних ланцюгів у надмолекулярні структури на поверхні неорганічного носія, наявність яких підвищує сорбційну ємність композиту, а у випадку закріплення кополімерів - можливість синтезу на твердій поверхні кополімерів з таким співвідношенням компонентів, якого не можна досягти шляхом синтезу у гомогенному середовищі. У порівнянні з хімічними закріпленням заздалегідь синтезованих полімерів *in situ* іммобілізація характеризується відсутністю на твердій поверхні носія залишків низькомолекулярних сполук, що використовувались у якості місткових груп між неорганічним носієм та полімером.

Дана робота присвячена *in situ* іммобілізації полі-4-метакроїлокси-(4'-карбокси)азобензену на поверхні силікагелю та дослідженню його сорбційних властивостей щодо йонів Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) та Fe(III).

Гетерофазну полімеризацію 4-метакроїлокси-(4'-карбокси)азобензену здійснювали у тетрагідрофурані у присутності динітрилу азоізомасляної кислоти та силікагелю при 60-62° С протягом 6 годин.

Факт проходження *in situ* полімеризації на поверхні силікагелю встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ- та електронних спектрів модифікованого і вихідного силікагелю. Кількість іммобілізованого полімеру встановлена за результатами термогравіметричного аналізу, складає $15 \pm 2\%$.

Шляхом порівняння сорбційних властивостей модифікованого та вихідного силікагелю знайдено, що у результаті модифікації покращуються сорбційні властивості щодо йонів свинцю (II), купруму (II) та феруму (III), зокрема спостерігається кількісне вилучення мікрокількостей цих йонів, а сорбційна ємність у порівнянні з вихідним силікагелем зростає щодо йонів Pb(II) у 2,5 рази, щодо Cu(II) – у 2 рази, щодо Fe(III) – у 2,3 рази.

1. Яновська Е.С., Дадашев А.Д., Тьортых В.А. Комплексоутворення катіонів перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 2. – С. 69–74.

2. Ryabchenko K.V., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A. Complexing properties of silica gel-polyaniline composites with grafted heterocyclic azo reagents // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2012. – V. 3, № 4. – P. 439–447.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДОПОВАНОГО АЗОТОМ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Смірнова О.В.,

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,

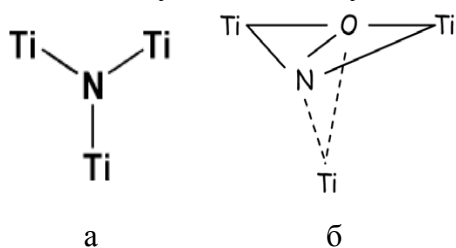
osmirnova@isc.gov.ua

Одним з перспективних матеріалів для фотокаталізу є діоксид титану TiO_2 . Такий великий інтерес до даної сполуки обумовлений перш за все його фізико-хімічними властивостями. Так, площа питомої поверхні нанокристалічного TiO_2 може досягати сотень квадратних метрів на грам речовини. Крім того, дана речовина є ефективним фотокаталізатором для цілого ряду хімічних реакцій і широко використовується як фільтри для очищення води і повітря від токсичних органічних домішок.

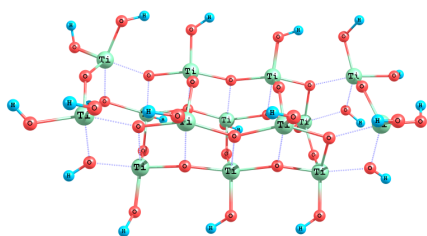
Основним недоліком звичайної технології очищення на базі діоксиду титану є занадто повільна швидкість фотокаталізу при природному освітленні. Це є наслідком широкої забороненої зони TiO_2 і недостатньої енергії більшості квантів сонячного випромінювання.

Для вирішення цієї проблеми вдаються до різних модифікацій структури TiO_2 . Головним чином, застосовують допування матриці матеріалу іонами перехідних металів, а також неметалами, такими, як вуглець, азот і ін. В результаті такої модифікації в забороненій зоні напівпровідника виникають локальні рівні енергії, через які реалізується домішкове поглинання світла. Це дозволяє здійснювати процеси фотокаталізу, використовуючи основну частину сонячного випромінювання.

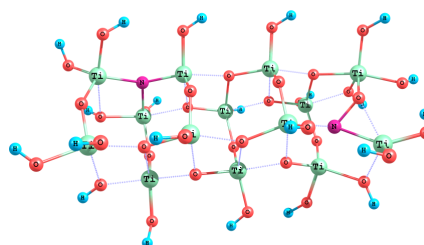
Можливе декілька положень атомів азоту у матриці діоксиду титану: заміщення атому кисню та вбудоване між вузлами в матриці (рис. 1).



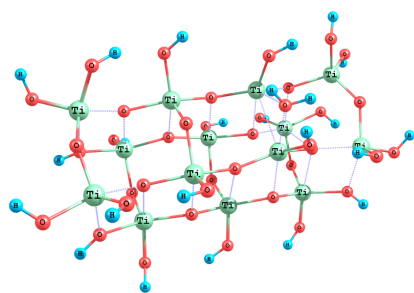
Для найбільшої відповідності моделі адсорбційного комплексу результатами експерименту виникає необхідність в розширенні загально-прийнятої кластерної моделі TiO_2 і розгляду впливу різних допантів на властивості оксиду. Повна енергія структур з оптимізованої геометрією була отримана з використанням методу теорії функціонала густини (DFT) і гібридного функціонала B3LYP з базисним набором 6-31G (d, p) в рамках пакету PC GAMESS (версія А.Грановського FireFly 8.1.0 [.....]). Розглянуто оптимальне положення допанта - атома азоту в моделях кластерів TiO_2 , що включають 14 і 21 атом титану (рис.2, 3).



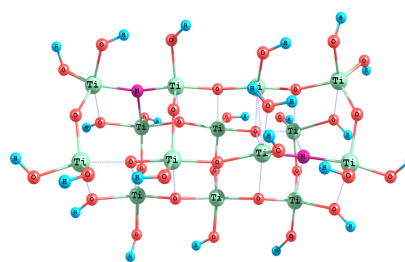
$\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$ $E_g = 5.23 \text{ eV}$



$\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{37}$ $E_g = 4.00 \text{ eV}$

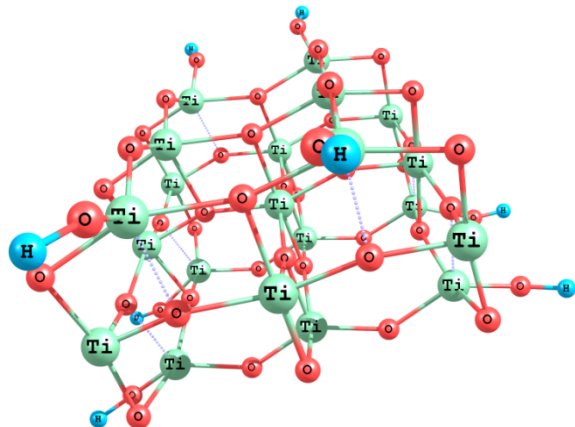


В
 $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{38} + \text{H}_2\text{O}$
 $E_g = 1.9 \text{ eV}$ $E_a = 454 \text{ kJ/mol}$



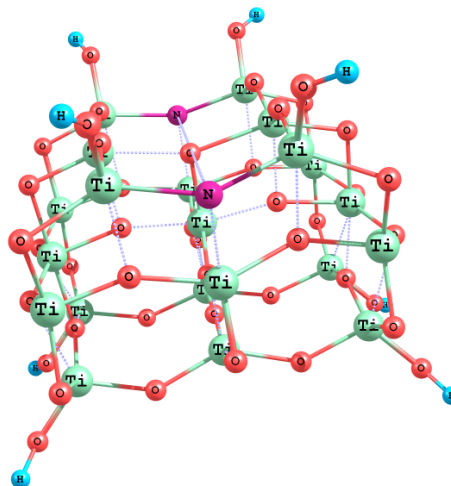
Г
 $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{37} + \text{H}_2\text{O}$
 $E_g = 0.17 \text{ eV}$ $E_a = 373 \text{ kJ/mol}$

Рис. 2. Оптимізована геометрія кластера анатазу ($\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$) нативного (а), допованого атомами азоту (б), та їхні комплекси з адсорбованою молекулою води (в,г).



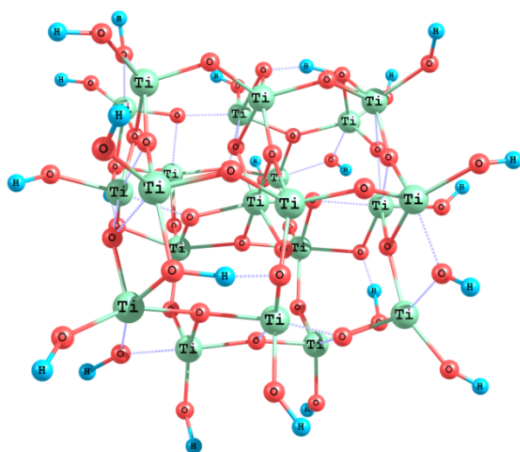
а

$\text{Ti}_{21}\text{H}_8\text{O}_{46}$ $E_g = 3.6 \text{ eV}$ симметрия C_{2v}



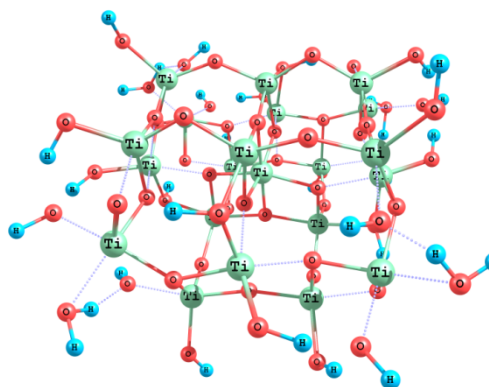
б

$\text{Ti}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{54}$ $E_g = 4.16 \text{ eV}$ симметрия C_{2v}



в

$\text{Ti}_{21}\text{N}_2\text{H}_8\text{O}_{46}$ $E_g = 4.05 \text{ eV}$ симетрія C_{1v}



г

$\text{Ti}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{58}$ $E_g = 4.5 \text{ eV}$ симетрія C_{1v}

Рис. 3. Оптимізована геометрія кластера анатазу ($\text{Ti}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{58}$) нативного (а,в,г), допованого атомами азоту (б)

В результаті розрахунків було показано, що введення в матрицю двох атомів азоту призводить до зменшення ширини забороненої зони з 5.23 eV ($\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$) до 4.00 eV

($\text{Ti}_{14}\text{N}_2\text{H}_{22}\text{O}_{37}$). Збільшення розмірів кластера наближає розрахункові значення ширини забороненої зони $\text{Ti}_{21}\text{H}_8\text{O}_{46}$ (3.16 eV) до експериментальних 3.2 eV [1].

Квантово-хімічні розрахунки показали, що введення атомів азоту сприяють гідрофобізації поверхні діоксиду титану. Ці результати підтверджуються експериментальними даними [2].

1. Linnik O.P., Shestopal N.O., Smirnova N.P. [et al] Sol-gel synthesis, optical properties, morphology and photocatalytic activity of titania films modified with ethanolamines as nitrogen source // Surface. – 2012. – V. 4(19). – P. 105–110.

2. Smirnova O.V., Grebenyuk A.G., Linnik O.P., Chorna N.O., Lobanov V.V. Effect of nitrogen doping on the spatial and electronic structure of TiO_2 thin films and on the efficiency of water molecules adsorption onto their surfaces // Scientific papers of NAUKMA. – 2016. – V. 183. – P. 67–72.

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ П'ЯТИШАРОВОЇ СТРУКТУРИ ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ ФАЗ ТИПУ $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Тітов Ю. О.¹, Білявина Н. М.¹, Марків В. Я.¹, Слободяник М. С.¹, Чумак В. В.²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

²Житомирський державний університет імені Івана Франка, chumak@ua.fm

Підвищена увага до представників сімейства оксидних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (А — Ca, Sr; La — Nd; В — Ti, Nb, Ta; n — число шарів октаєдрів BO_6 у перовськітоподібному блоці) з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлена наявністю в них комплексу (сегнето-, п'єзоелектричних, електретних, магнітних, оптичних) цінних властивостей.

Одним із основних шляхів регулювання характеристик сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС.

До головних факторів, які визначають можливість і межі ізоморфного заміщення, відносяться зміни в будові твердих розчинів. На прикладі фаз із ШПС $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ досліджено кристалохімічний механізм ізовалентного заміщення атомів лантану в ШПС п'ятишарового представника сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ — $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Однак отримані нами висновки не можуть бути поширені на інші п'ятишарові титанати $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln — Pr, Nd), оскільки їх ШПС, на відміну від ромбічного $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, належить до моноклінної сингонії.

Метою даної роботи було визначення будови ШПС представника Pr-вмісних фаз типу $\text{CaPr}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та пошук загальних закономірностей будови як моноклінної, так і ромбічної ШПС ізовалентнозаміщених п'ятишарових титанатів $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln—La—Nd). Як об'єкт дослідження вибрано фазу $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ з максимально можливим ступенем заміщення атомів празеодиму на атоми гадолінію.

Полікристалічні зразки $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ було синтезовано термообробкою (1670 K, $\tau = 2$ год) шихти спільноосаджених гідроксикарбонатів. Кристалічну структуру $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ визначали методом порошку. Дифрактограми записано в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу.

Індексування дифрактограм синтезованого термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ показало належність його кристалічної структури до моноклінної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ відповідає центросиметричній просторовій групі симетрії $P21/b$.

Побудову початкових моделей структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ проведено з використанням координат атомів моноклінного $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Враховуючи близькість факторів атомного

розсіювання празеодиму й гадолінію, на першому етапі було виконано уточнення трьох моделей структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ із локалізацією атомів Gd у центрі, в проміжному положенні та на краях перовськітоподібного блока.

Результати уточнення цих моделей показали, що при розташуванні атомів Gd у центрі перовськітоподібного блока значення фактора недостовірності R_B незадовільно високе ($R_B > 0,13$). Зміщення місця розташування атомів Gd у напрямі краю блока знижує величину R_B , а найменше її значення (0,086) зафіксовано для моделі із розташуванням атомів Gd на краю перовськітоподібного блока. Це дає підстави для висновку, що в ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ має місце впорядкована локалізація атомів Gd у позиціях A(1) й A(2) на границях блоків і частково впорядковане розміщення атомів Pr із переважною локалізацією в центрі (позиція A(3)) та в проміжних положеннях (позиції A(4) й A(5)) перовськітоподібного блока. Визначений при розрахунку структури склад $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ відповідає (в межах похибки визначення) експериментально заданому.

Основні риси будови ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ подібні таким для ШПС вихідного титанату $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Кристалічна структура $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ утворена двовимірними перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з п'яти шарів, сполучених вершинами деформованих (відстані Ti–O знаходяться в межах 0,180–0,229 нм) октаедрів TiO_6 . Блоки послідовно чергуються вздовж осі Y і зміщені один відносно іншого в напрямі осі X на половину періоду a . З'єднання сусідніх блоків здійснюється через зв'язки $-\text{O}-(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1,2)-\text{O}-$ за допомогою зміщених до країв блока зовнішньоблочних атомів типу $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)$ і $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)$.

У найближче оточення зовнішньоблочних атомів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)$ і $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)$ (відстані $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})-\text{O}-$ 0,319–0,329 нм) входять вісім атомів оксигену того самого блока та два атоми оксигену сусіднього блока. Наступний — одинадцятий — атом оксигену віддалений від атомів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)$ та $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)$ на відстані 0,341 і 0,369 нм відповідно. Серед поліедрів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})\text{O}_k$ найбільша ступінь деформації встановлена для зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)\text{O}_{10}$ і $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)\text{O}_{10}$, а серед октаедрів TiO_6 найменш деформованими є розташовані в центрі перовськітоподібного блока октаедри $\text{Ti}(5)\text{O}_6$ й $\text{Ti}(6)\text{O}_6$.

Зіставлення характеру розподілу атомів Ca, Ln й Ln^I у ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (моноклінна ґратка) із таким у ШПС решти сполук і фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln — La, Pr, Nd; Ln^I — Gd, Dy) (ромбічна або моноклінна ґратка) показало, що в усіх цих об'єктах має місце часткове упорядкування атомів Ca і РЗЕ із переважною локалізацією атомів РЗЕ на границях блока, а атомів Ca у центрі та в проміжних шарах октаедрів TiO_6 перовськітоподібного блока. Це дає підстави для такого висновку: переважне розташування атомів РЗЕ на границях перовськітоподібних блоків фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не залежить від симетрії кристалічної ґратки і є типовим для їх ШПС. Однією із основних причин такого характеру локалізації атомів Ln й Ca є, очевидно, більш ковалентний характер зв'язків Ln–O у порівнянні із зв'язками Ca–O, оскільки зшивка сусідніх перовськітоподібних блоків вимагає істотної направленості зв'язків Me–O.

Аналіз способів розташування атомів Ln і Ln^I у п'ятишарових перовськітоподібних блоках моноклінної ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ та ромбічної ШПС $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ показав, що характер їх локалізації також не залежить від симетрії кристалічної ґратки. Так, навіть при ступенях заміщення атомів Ln у $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ наближених до максимально можливого, атоми Ln^I розташовуються лише у зовнішніх поліедрах AO_{10} на границях перовськітоподібних блоків, які задіяні у “зшивці” блоків між собою через зв'язки $-\text{O}-\text{A}(3)-\text{O}-$.

На відміну від ізовалентного заміщення атомів La на атоми Gd й Dy у ШПС $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, входження атомів Gd у ШПС моноклінного $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не призводить до істотного зростання довжин міжблочних зв'язків $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ та ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{10} . Однак відзначимо, що середнє значення довжини міжблочної відстані $(\text{Ca}, \text{Ln}, \text{Ln}^I)-\text{O}$ для $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (0,262 нм) практично збігається з

таким як для $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (0,263 нм), так і для La-вмісних фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (0,262 нм) $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (0,263 нм) з близькими до максимальних ступенями заміщення атомів лантану. Це свідчить про те, що для даних фаз середня довжина міжблочної відстані 0,262–0,263 нм є максимально можливою і при її перевищенні відбувається дестабілізація їх ШПС внаслідок зменшення міцності зв'язування перовськітоподібних блоків між собою.

Таким чином, результати визначення ШПС фази $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ та їх порівняльний аналіз із особливостями будови ШПС фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln^{I} — Gd, Dy) та сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln — Pr, Nd) дали змогу вперше узагальнити основні риси кристалохімічного механізму ізоморфного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС титанатів $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ за схемою $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Отримані дані є підґрунтям для направленої синтезу нових ізоморфнозаміщених фаз цього типу.

МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ НА КУБІЧНИХ НАНОЧАСТИНКАХ $\text{CoSn}(\text{OH})_6$

*Ткач В.В.^{*1,2}, Куковська І.Л.¹, Іванушко Я.Г.¹, Романів Л.В.¹, Луканьова С.М.¹, де Олівейра С.С.², Парамо-Гарсія У.³, Ожани Р.⁴, Ягодинець П.І.¹*

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича Україна,

nightwatcher2401@gmail.com

² Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

³ Технологічний Інститут міста Сьюдад-Мадеро, Мексика

⁴ Університет Мазандерану, Ісламська Республіка Іран

Аскорбінова кислота, тобто вітамін С – це дуже важлива для людського організму речовина [1], яка бере участь у різноманітних біохімічних реакціях у клітині. Його основні функції – це гідроксилування колагену, антиоксидантна дія та біосинтез нейротрансмітерів та гормонів [2].

Його нестача провокує хворобу, відому як цинга або «хвороба моряків» [3]. До прикладу, Васко да Гама втратив під час своєї подорожі більшість членів своєї експедиції якраз через цю хворобу, що описав класик португальської літератури Луїс де Камонс у своїй поемі «Лузіади» (V, 81-82):

Тут, як із пекла вирвавшись грізного,
Жахна хвороба охопила флот,
Ми поховали друга не одного,
Що з нами плив до цих сумних широт.
Чи хто повірить, не узрівши того?
Спочатку кривиться і пахне рот,
А потім ясна зчорнює гангрена
І гноїть їх, смердюча і шалена.

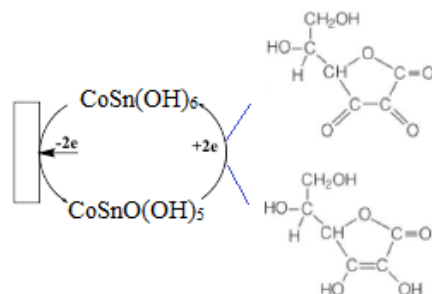
Від того смороду, що з носа б'є,
Повітря заражається відразу.
І хтозна, чи на світі ліки є
На цю не знану медикам заразу.
Але хірург береться за своє,
І хворий знову мучиться до сказу,—
Змертвіле тіло ріжуть, а проте
Не спинять тліну, що росте й росте.

В наш час, аскорбінову кислоту застосовують у лікуванні ряду хвороб, причому вона часто застосовується у медичних препаратах в дозах, що перевищують фізіологічні потреби. Однак, незважаючи на відносну безпечність цієї речовини, її надлишок може провокувати адсорбцію заліза організмом, а також так звану оксалурію. Окрім цього, вона реагує з

іншими лікарськими засобами, та може змінювати їх дію. Для медичної практики досить важливим є визначення точної кількості аскорбінової кислоти, яке міститься в лікарських препаратах і біологічних рідинах. Адекватна оцінка кількості даної речовини в аналізованих зразках гарантує якість лікарських препаратів, чи встановлення ймовірності розвитку вітамінодефіцитних станів, які можуть бути причиною ряду патологічних процесів. Таким чином, розробка методу, здатного швидко та точно визначити її концентрацію – дійсно актуальне завдання [4].

Останнім часом різні електрохімічні методи були застосовані до визначення аскорбінової кислоти з використанням різних речовин-модифікаторів електроду. Можна передбачити, що використання нещодавно отриманих кубічних наночастинок змішаного станум-кобальт(II) гідроксиду $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ [4], нещодавно отриманих і застосованих для електрохімічного аналізу концентрації гідроген пероксиду, було б прийнятною методикою. В даній роботі така можливість вивчається теоретично.

Електроаналітичний цикл процесу окиснення аскорбінової кислоти на $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ може бути описаним згідно:



Даний процес є двостадійним і складається з електрохімічної та хімічної стадії. В даному випадку діють основні принципи електроаналітичної системи – «ключ до замка» та оборотності електроду.

Показано, що під час електроаналітичного процесу стійкість стаціонарного стану легко підтримується, що означає чіткість та простоту інтерпретування аналітичного сигналу. Сам електроаналітичний процес перебігає в дифузійному режимі, однак, при застосуванні малих електродів до великих концентрацій аскорбінової кислоти, може перейти до кінетичного режиму. Під час електрохімічного аналізу може спостерігатися осциляторна поведінка, причиною якої є тільки впливи електрохімічної реакції на ємність подвійного електричного шару.

[1]. M. de Vuono Camargo. Vitaminas - Aspectos Nutricionais, Bioquímicos, Clínicos e Analíticos. São Paulo, 2003

[2]. W.M. Cort. Ascorbic Acid. Chemistry, Metabolism and Uses. From: Advances in Chemistry, 200(1982), 533

[3] <http://www.indiaportuguesa.com/a-viagem-de-vasco-da-gama.html>

[4]. Y. Shu, B. Li, Q. Xu et. al., Sens. Act. B. Chem., 241(2017), 528

МАТЕМАТИЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЕСТИЦИДУ ПАРАКВАТ НА КОБАЛЬТ (III) ОКСИГІДРОКСИДІ

*Ткач В.В.^{*1,2}, Куковська І.Л.¹, Іванушко Я.Г.¹, Романів Л.В.¹, Луканьова С.М.¹, де Олівейра С.С.², да Сілва Ж.Р.², Ожани Р.⁴, Ягодинець П.І.¹*

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна,
nightwatcher2401@gmail.com

²Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Інститут Хімії, Бразилія

³Університет Мазандерану, Ісламська Республіка Іран

⁴Технологічний Інститут міста Сьюдад-Мадеро, Мексика

Використання хімічно модифікованих електродів стало одним із сучасних, гнучких та ефективних інструментів визначення концентрації як неорганічних, так і органічних речовин [1]. Серед їх основних переваг перед іншими електроаналітичними методиками варто зазначити швидкість аналізу, легкість у інтерпретуванні аналітичного сигналу та селективність, що досягається, в першу чергу, завдяки спорідненості модифікуючої речовини до аналізу. Оскільки пестициди належать до пріоритетних екотоксикантів, вони повинні перебувати під постійним контролем в об'єктах навколишнього середовища і в продуктах харчування. Пошук оптимальних методів аналізу пестицидів — одне з найважливіших завдань аналітичної хімії.

З іншого боку, паракват або метилвіологен — один із найпотужніших контактних гербіцидів суцільної, неселективної дії [2]. Характеризується швидким гербіцидним ефектом і знищує надземну частину рослин навіть при використанні малих доз. Механізм дії пов'язаний з участю в циклічних окисно-відновних реакціях біологічних систем. В аеробних умовах після одноелектронного відновлення утворюється вільний радикал, який окислюється вільним киснем до супероксида, перекису водню і гідроксильного радикала, котрі залучаються на початкових етапах мембраноушкоджуючої дії при пероксидації жирів, деполімеризації глюкуронової кислоти, інактивації білків і пошкодження ДНК. Здатний викликати мутації і порушення репродуктивної функції.

Рідини, що містять не менш 276 г/л параквату, що відповідає змісту не менше 200 г/л іона параквата, включено в додаток III Роттердамської конвенції до категорії особливо небезпечних пестицидних сполук. Його також застосовують при моделюванні окисативного стресу зелених рослин і як модифікатор електроду при аналізі. Однак, будучи токсичним для рослин він ще є надзвичайно токсичним для тваринних організмів та людини. Є високотоксичним препаратом, має виразну шкірно-резорбтивну дію. Може викликати нормохромну анемію, зниження активності окисно-відновних процесів. Метаболізм параквату в тканинах легенів веде до утворення пероксидів, котрі обумовлюють ураження легень, можуть призвести до прогресуючої дихальної недостатності. Можуть спостерігатися порушення функції нирок (дегенеративні зміни клітин ниркових каналців) і, можливо, печінки (печінковий холестаз). Встановлено, що нейродеструктивний ефект параквата опосередковується цитотоксичною дією ендогенного глутамату

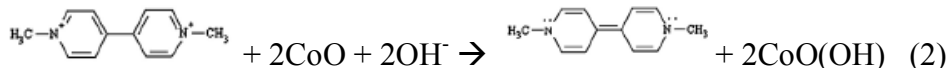
Смертельна доза для дорослих при одноразовому введенні, згідно з оцінками, становить 10-15 мл концентрату 30-50 мг/кг. Однак передбачається, що 3г є максимальною сумісною з виживанням дозою. Причиною смерті є прогресуюча дихальна недостатність

Мало того, існують описи використання параквату як БОР військами та поліцією ПАР під час режиму апартеїду [3]. Таким чином, розробка методів визначення концентрації параквату - дійсно актуальне завдання, і застосування електрохімічних методів може бути цікавим його розв'язком.

Для визначення концентрації параквату було розроблено ряд електрохімічних методів. Ситуацію полегшує те, що електровідновлення параквату незалежне або мало залежне від рН. Це може навести на думку про те, що кобальт(III) оксигідроксид, речовина, яку деякі дослідники бачать в якості альтернативи титан діоксиду, теж може бути цікавим модифікатором електроду для електрохімічного визначення даної речовини.

Основною метою даної роботи була теоретична оцінка можливості електрохімічного визначення параквату з використанням катоду, покритого кобальт (III) оксигідроксидом.

Можна показати, що електроаналітичний процес включає дві стадії – електрохімічну та хімічну, згідно реакцій (1 – 2)



Можна показати, що, в разі прийняття деяких припущень, поведінку системи можна описати наступною системою балансових рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_2 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_2 - r_1) \end{cases} \quad (1)$$

З аналізу системи можна зробити висновок про те, що кобальт(III) оксигідроксид може бути використаним як ефективний модифікатор електроду для визначення параквату на катоді. В залежності від концентрації аналіту та розміру електроду, електроаналітичний процес контролюється швидкістю дифузії або реакції на першій стадії.

Осциляторна поведінка в даному випадку також можлива і спричинюється тільки факторами впливу електрохімічного процесу на ємність у подвійному електричному шарі.

1. C.C. Vishvanatha, B. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, J. Anal. Bioanal. Techn., 6(2015), 237
2. P. J. Stover, M.S. Field, Adv. Nutr., 6(2015), 132
3. <https://ods.od.nih.gov/factsheets/VitaminB6-Consumer>, access at the 4th of October, 2016

СИНТЕЗ СОЛЕЙ ІЗ АНІОНОМ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ Б ТА ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУК З АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА-УІКЛІ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ



Радіо С.В., Марійчак О.Ю., Єрошина К.В., Розанцев Г.М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса, radio@donnu.edu.ua

Проведено дослідження продуктів взаємодії в системах $\text{X}^{3+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^+-\text{X}^{3+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+=\text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{M}^{2+}-\text{X}^{3+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+}=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) ($\text{X} = \text{Y, Gd, Er}$) за кислотності $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$.

В роботі досягнуто наступних результатів:

1) Розроблено нову методику синтезу та одержано монокристалні зразки солей $\text{Na}_9[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Y, Gd, Er}$) із гетерополіаніоном зі структурою Пікока-Уіклі з розчинів $\text{X}^{3+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ за кислотності $Z = 0.80$. Досліджено кристалічну будову солей, мікроморфологію поверхні, та здійснено використання в якості прекурсора для синтезу солей із іншими катіонами.

На рис. 1 показано схему нумерації атомів у структурі та будову базисної одиниці структури $\text{Na}_9[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Gd, Er}$).

Аніон $[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ у структурі має типову для аніона Пікока-Уіклі будову – дві «квадратні піраміди», що складаються з п'яти викривлених октаедрів WO_6 , утворюючи лакунарні пентавольфрамат-аніони $\text{W}_5\text{O}_{18}^{6-}$, вісім атомів Оксигену в «основах» яких складають координаційний поліедр атома лантаніду в формі квадратної антипризми. Аніон

знаходиться в загальному положенні й немає кристалографічної симетрії, хоча аналіз геометрії показує, що власна симетрія аніону близька до D_{4d} . Відстані W—O в октаедрах лежать у межах 1,610–2,371 Å, валентні кути помітно викривлені. Діапазон відстаней у квадратній антипризмі значно менший (2,334–2,420 Å).

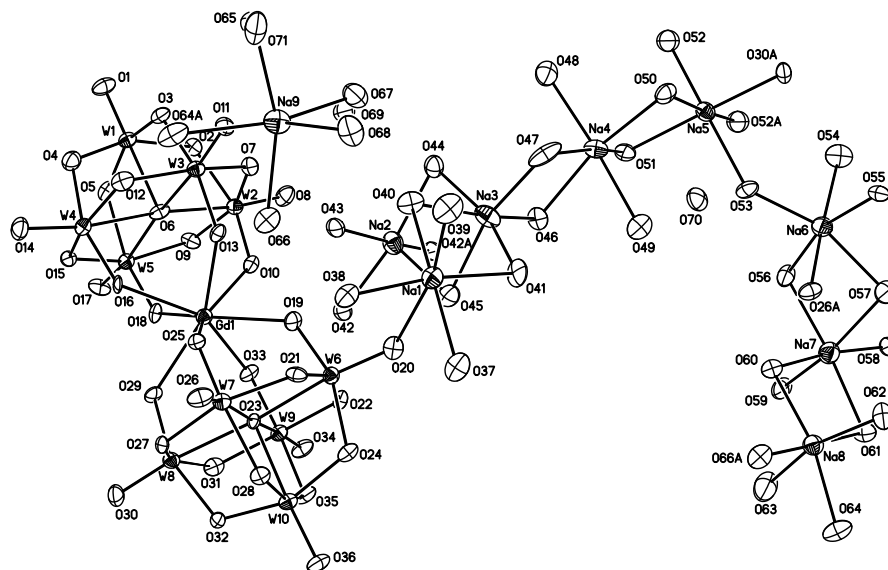


Рис. 1. Схема нумерації атомів і еліпсоїди теплових коливань у структурі $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$) (рівень ймовірності 50 %; симетрично еквівалентні атоми помічено літерою «А»).

2) Проведено дослідження взаємодії в розчинах $\text{A}^+ - \text{X}^{3+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+ = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) за $Z = 0,80$. Синтезовано та охарактеризовано методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу солі з аніоном паравольфрамату Б — $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ромбічна сингонія, пр. гр. Pbca , $a = 14.0631(6)$ Å, $b = 15.6713(5)$ Å, $c = 22.9147(16)$ Å, $V = 5050.1(4)$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 4.323$ г/см³) та $\text{K}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 11.5049(6)$ Å, $b = 14.3008(7)$ Å, $c = 15.4567(10)$ Å, $\beta = 105.889(7)^\circ$, $V = 2445.9(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 4.738$ г/см³), утворення яких відбувається у результаті гідролітичного перетворення аніонів $[\text{X}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{X} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}$) на більш термодинамічно стійкий $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$.

3) Встановлено, що в системах $\text{M}^{2+} - \text{X}^{3+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) за $Z = 0.80$ відбувається кристалізація солей із аніоном паравольфрамату Б — $\text{Mg}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$.

Подяка. Роботу виконано у відповідності з програмою фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект № 0116U002521).

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ

$\text{SiS}(\text{Se})_2 - \text{Y}(\text{Er})_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{La}(\text{Pr})_2\text{S}(\text{Se})_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексюк І. Д.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,

Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних халькогенідних системах та встановлення умов термодинамічної стійкості нових тетрарних фаз є одним із перспективних напрямків сучасного напівпровідникового матеріалознавства. Насамперед він зумовлений науково-технічним розвитком, який у свою чергу формує комплекс вимог до матеріалів, які забезпечуватимуть високу ефективність роботи пристроїв електроніки.

У таблиці 1 наведено основні кристалографічні характеристики тернарних сполук, що утворюються у системах $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$, $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$, $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ та $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$, існування яких нами підтверджено за температури 770 К. За результатами проведених досліджень побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{SiS}(\text{Se})_2 - \text{Y}(\text{Er})_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{La}(\text{Pr})_2\text{S}(\text{Se})_3$ за температури 770 К (рис. 1 – 4).

Таблиця 1. Основні кристалографічні характеристики тернарних сполук

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, нм			Лі-па
		a	b	c	
La_2SiS_5	$P2_1/c$	0,76208	1,26407 $\beta = 100,29^\circ$	0,78998	[1]
$\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$	$P\bar{1}$	0,94333 $\alpha = 1,91^\circ$	1,04482 $\beta = 87,48^\circ$	1,49866 $\gamma = 89,49^\circ$	[2]
$\text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$	$R3c$	1,911	1,911	0,793	[2]
$\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$	$P6_3$	0,975	0,975	0,570	[3]

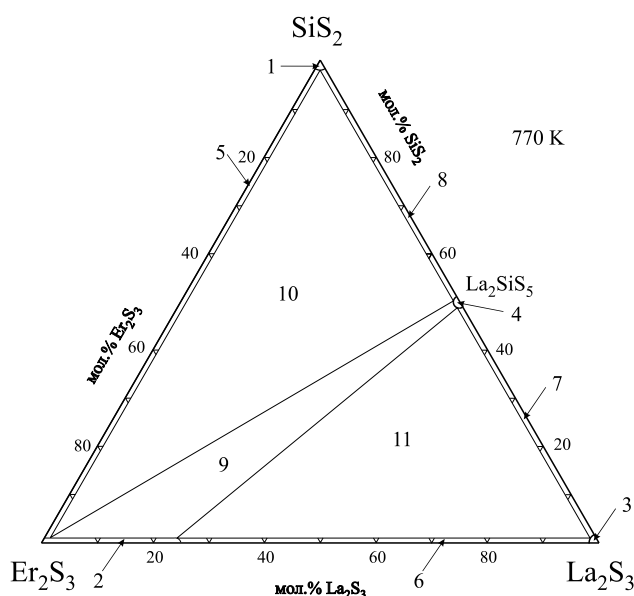


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{SiS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$

Фазові поля: 1 – SiS_2 ; 2 – Er_2S_3 ; 3 – La_2S_3 ; 4 – La_2SiS_5 ; 5 – $\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$; 6 – $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$; 7 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5$; 8 – $\text{SiS}_2 + \text{La}_2\text{SiS}_5$; 9 – $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5$; 10 – $\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5$; 11 – $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5$.

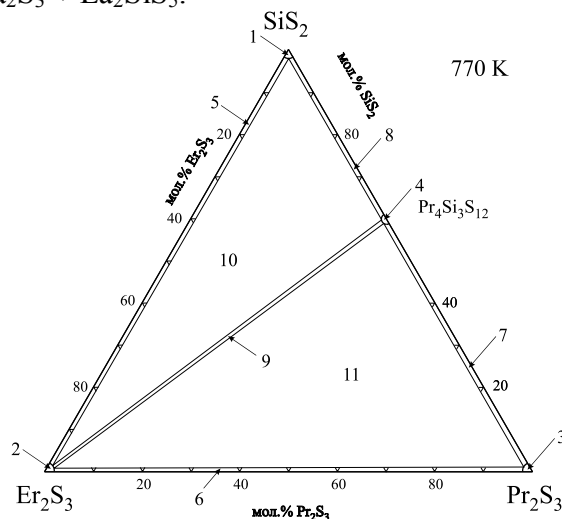


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи $\text{SiS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$

Фазові поля: 1 – SiSe_2 ; 2 – Er_2S_3 ; 3 – Pr_2S_3 ; 4 – $\text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$; 5 – $\text{SiSe}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$; 6 – $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$; 7 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$; 8 – $\text{SiSe}_2 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$; 9 – $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$; 10 – $\text{SiSe}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$; 11 – $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$.

У квазіпотрійних системах $\text{SiSe}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3$ за температури відпалу сплавів (770 K) у стані термодинамічної рівноваги перебуває 11 фазових поля: 4 – однофазних, 5 – двофазних та 2 – трифазних.

У квазіпотрійних системах $\text{SiSe}_2 - \text{Y}_2\text{Se}_3 - \text{La}(\text{Pr})_2\text{Se}_3$ за температури 770 K у стані термодинамічної рівноваги перебуває по 16 фазових поля: 5 – однофазних, 8 – двофазних та 4 – трифазних. Крім того, у досліджених системах нами встановлено існування нових тетрарних сполук $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ та $\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$, основні кристалографічні характеристики яких представлено в таблиці 2.

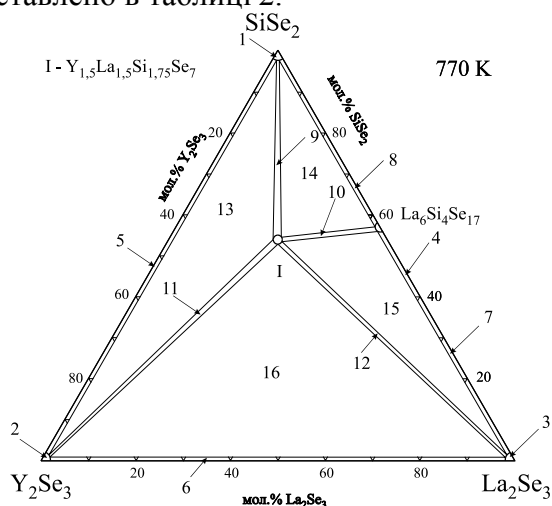


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи $\text{SiSe}_2 - \text{Y}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$

Фазові поля: 1 – SiSe_2 ; 2 – Y_2Se_3 ; 3 – La_2Se_3 ; 4 – $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$; 5 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2$; 6 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$; 8 – $\text{SiSe}_2 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$; 9 – $\text{SiSe}_2 + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 10 – $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17} + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 11 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 12 – $\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 13 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2 + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 14 – $\text{SiSe}_2 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17} + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 15 – $\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17} + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 16 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{Se}_3 + \text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$.

Таблиця 2. Основні кристалографічні характеристики тетрарних сполук

Сполука	Просторов а група	Параметри комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$	$P6_3$	0,76208	1,26407	0,78998	[4]
$\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$	$P6_3$	0,94333	1,04482	1,49866	[5; 6]

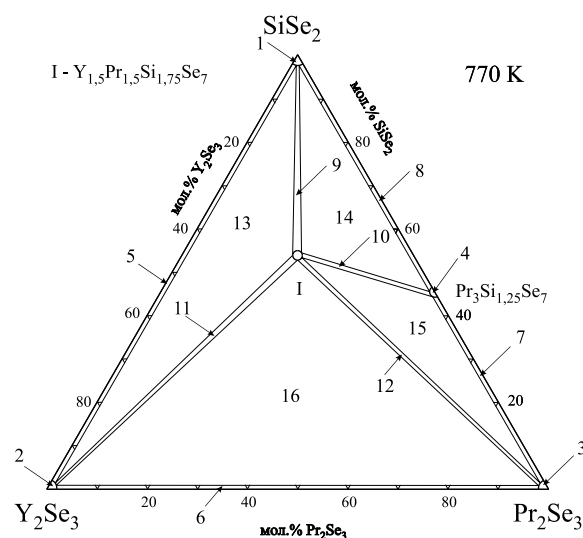


Рис. 4. Ізотермічний переріз системи $\text{SiSe}_2 - \text{Y}_2\text{Se}_3 - \text{Pr}_2\text{Se}_3$

Фазові поля: 1 – SiSe_2 ; 2 – Y_2Se_3 ; 3 – Pr_2Se_3 ; 4 – $\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$; 5 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2$; 6 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$; 8 – $\text{SiSe}_2 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$; 9 – $\text{SiSe}_2 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 10 – $\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 11 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 12 – $\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 13 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 14 – $\text{SiSe}_2 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 15 – $\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$; 16 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$.

[1]. Daszkiewicz M., Gulay L. D., Ruda I. R. et al. La_2SiS_5 // Acta Cryst. E. – 2007. – V.63(12). – P.i197-i197.

[2]. Perez G., Duale M. Chimie minerale. Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurees des terres rares de formule generale $\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) // C. R. Seances Acad. Sci. – 1969. – V.269. – P.984-986.

[3]. Michelet A., Flahaut J. Chimie minerale. Sur de nouvelles familles de composes formes par les sulfures des terres rares avec le sulfure de germanium ou le sulfure de silicium // J. Solid State Chem. – 1976. – V.11. – P.1073-1080.

[4]. Смітюх О. В., Харкевич Л. М., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Федорчук А. О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{La}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$ // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – м. Харків: Ексклюзив, 2016. – С.58.

[5]. Смітюх О. В., Савчук Р. М., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Федорчук А. О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{Pr}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$ // Збірник тез доповідей XVIII Наукової молодіжної конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (17–20 травня 2016 року, м. Одеса) – ТОВ НВП «Інтерсервіс», м. Київ – 2016. – С.132.

[6]. Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Федорчук А. О. Кристалічна структура сполук $\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ та $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$ // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2016. – №2. – С. 18-21.

ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ЯГІД ЯЛІВЦЮ

Солдаткіна Л.М.¹, Тютюнник Т.В.¹, Шаламон І.²

¹Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова, Україна, soldatkina@onu.edu.ua

²Пряшівський університет, Словаччина

Застосування біологічно активних речовин (БАР) у вигляді екстрактів натуральних інгредієнтів у фармацевтичній, косметичній, парфумерній промисловості обумовлено тим, що такі екстракти мають корисні властивості. Зокрема, БАР мають позитивний вплив на різні системи життєдіяльності, сприяють наданню спрямованого профілактичного ефекту на організм людини і, як правило, для них характерна майже повна відсутність небажаних побічних ефектів.

В якості джерел БАР використовують різні лікарські рослини. Одним із перспективних джерел можуть бути ягоди ялівцю, які широко розповсюджені в Європі. Відомо, що екстракти ягід ялівцю використовуються давно в народній медицині для лікування багатьох захворювань, тому що вони мають протизапальну, антимікробну та антиоксидантну дію. Лікувальна дія ялівцю обумовлена тим, що ягоди містять такі БАР: терпени і флавоноїди.

Для вилучення БАР з рослинної сировини, як правило, застосовують екстрагування, яке визначається загальними законами масообміну, а також властивостями як природної сировини, так і екстрагента. На жаль, в наш час інформація щодо екстракційного вилучення БАР з ягід ялівцю нечисленна та суперечлива. Більшість досліджень, які вже проведені з ялівцем, присвячені визначенню якісного та кількісного складу ефірного масла в різних частинах рослини. Так, наприклад, відповідно до даних роботи [1], вміст ефірного масла складає: в хвої 0.78, ягодах 0.70 та деревині 0.12 %.

Мета роботи: визначити ефективний екстрагент для забезпечення найбільшого виходу БАР з ягід ялівцю звичайного (*Juniperus communis* L.).

Об'єкти дослідження – ягоди ялівцю звичайного: 1) зразок УЯ (українські ягоди); 2) зразок СЯ (словацькі ягоди). Українські ягоди ялівцю заготовлено в Криму: виробництво ПП «Союз Афган» (ТУ У 15.8-30708085-004:200). Вони куплені в аптеці. Словацькі ягоди ялівцю зібрано в Словаччині (Chrámec, Terplá dolina) в період плодоношення у вересні 2016 року.

Екстракти ялівцю готували з висушених і подрібнених ягід, застосовуючи метод мацерації. Ефективність вилучення БАР з ягід ялівцю контролювали, визначаючи концентрацію флавоноїдів та вміст екстрактивних речовин за методиками [2, 3].

Доцільність вибору вмісту екстрактивних речовин для опису екстракційного процесу в цій роботі обумовлена тим, що цей показник характеризує хімічний склад ягід ялівцю і дозволяє кількісно оцінювати екстракцію [4].

В наш час для приготування екстрактів ягід ялівцю найчастіше застосовують в якості екстрагентів воду або етиловий спирт. У зв'язку з цим, в даній роботі проведені дослідження, які дозволяють порівняти ці екстрагенти для вилучення БАР з ягід ялівцю заготовлених в різних країнах. Екстракційне вилучення БАР з ягід ялівцю здійснювали дистильованою водою або розчинами етанолу з концентраціями 40, 60, 80 і 96 %, при співвідношенні ягоди ялівцю:екстрагент=1:20, тривалості екстракції – 1 година, температурі 20 °С.

Встановлено (рис. а), що проводити екстракційне вилучення БАР з ягід ялівцю дистильованою водою неефективно у порівнянні з розчинами етанолу. При збільшенні концентрації етилового спирту від 40 до 96 % концентрація флавоноїдів в екстрактах збільшується, сягаючи максимуму при концентрації етилового спирту 60 % для обох зразків ягід ялівцю, а потім зменшується. Отримані результати добре погоджуються з літературними даними [5]: етиловий спирт з концентраціями 50-70 % є найефективнішим екстрагентом флавоноїдів з рослинної сировини. Наші дослідження показали, що концентрація флавоноїдів в українських ягодах ялівцю майже в 2 рази більша, ніж в словацьких.

В роботі [4] показано, що вміст екстрактивних речовин збільшується зі збільшенням концентрації етилового спирту, і автори цієї роботи рекомендують для більш повного їх вилучення з рослинної сировини проводити поетапну екстракцію 40 та 95 % етиловим спиртом.

Наші дослідження показали (рис. б), що вміст екстрактивних речовин в зразках ягід ялівцю незначний у водному екстракті. Для українських ягід ялівцю заміна води етиловим спиртом з концентрацією 40 % дозволяє збільшити вміст екстрактивних речовин на 15 % або в 2,3 рази.

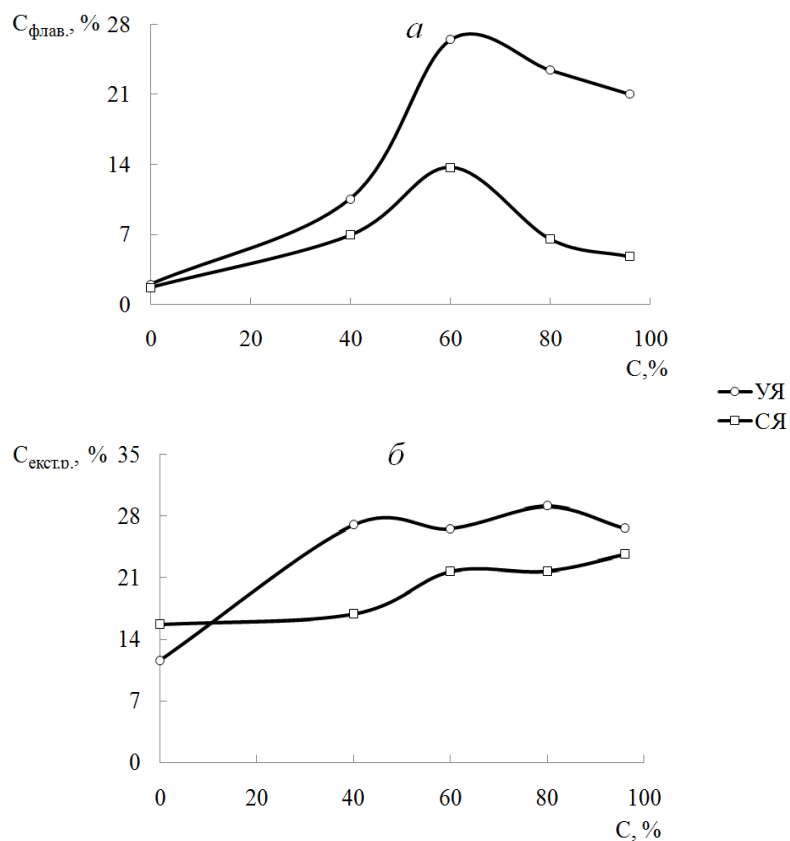


Рис. Залежність концентрації флавоноїдів ($C_{\text{флав.}}$) та вмісту екстрактивних речовин ($X_{\text{екстр.р.}}$) в екстрактах ягід ялівцю українського (УЯ) та словацького (СЯ) від концентрації етилового спирту (С).

Для словацьких ягід ялівцю вміст екстрактивних речовин при заміні води етиловим спиртом з концентрацією 40 % збільшується лише на 1 %. При збільшенні концентрації етилового спирту від 40 до 96 % вміст екстрактивних речовин в українських ягодах ялівцю змінюється лише на 2 %, а в словацьких ягодах ялівцю – збільшується на 7 %.

Таким чином, проведені дослідження показали, що для ягід ялівцю (*Juniperus communis* L.), які вирощено в Україні та Словаччині, можна отримати екстракти максимально насичені біологічно активними речовинами, використовуючи як екстрагент етиловий спирт з концентрацією 60 %. При такій концентрації етилового спирту концентрація флавоноїдів і вміст екстрактивних речовин в українських ягодах ялівцю більші, ніж в словацьких.

1. Marongiu B., Porcedda S., Piras A., Sanna G., Murreddu M., Loddo R. Extraction of *Juniperus communis* L. ssp. *nana* Willd. essential oil by supercritical Carbon dioxide // Flavour and Fragrance Journal. – 2006. – № 21. – P. 148–154.

2. Государственная фармакопея СССР. Издание 11: Вып. 1. Общие методы анализа. – М.: Медицина, 1987. – 335 с.

3. Беликов В.В., Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. – 1970. – № 1. – С. 68-72.
4. Олейникова Т.А., Степанов Э.Ф., Новиков О.О., Корниенко И.В. Исследование эффективности экстракции терпеноидов при комплексной переработке плодов можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis* L.) // Научный результат. Медицина и фармация. – 2015. – № 22. – С.154-157.
5. Кольцова Е.Г., Годлевская А.И. Изучение условий экстракции биологически активных компонентов *Hypericum Perforatum* // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С.31-34.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СТАДИЯ ОЧИСТКИ СЫРЬЯ, КАК СПОСОБ ДОСТИЖЕНИЯ БОЛЕЕ ПОЛНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.

Успенский Б.В., Посохов Е.А., Рудаков Н.А., Крышня М. Н., Цыганков А.В.

Национальный технический университет «ХПИ» г. Харьков

ООО «Укртехресурс»,

aranar2010@gmail.com, yevgenposokhov@gmail.com, geminalsystems@gmail.com,
tehrsurs.ua@mail.ru

Проблема утилизации пыли газоочистки электрометаллургических производств очень актуальна не только в Украине, но и в России, Турции. В настоящий момент проблема утилизации соединений тяжелых металлов, в частности цинка является важной экологической проблемой для металлургической промышленности. Основным источником цинка является выброс в атмосферу при высокотемпературных технологических процессах. Таким путем плюс потери при транспортировке, обогащении, сортировке с 1995 по 2005 г. во всем мире было рассеяно 700 тыс. т цинка.

Сточные воды, содержащие цинк, не пригодны для орошения полей. Не соблюдение гигиенических нормативов привело в Японии к вспышке тяжелого заболевания костно-мышечной системы у населения, потреблявшего в пищу рис, выращенный на полях орошения, где использовались ирригационные воды, сильно загрязненные сульфидом цинка и кадмием.

Содержание железа в шлаках доменного, конвертерного и мартеновского производств составляет в пересчете на приведенное 33-70%, а из 1 мил. т вторичных железосодержащих отходов может быть получено 450 тыс. т металла. Кроме того, в металлургических шлаках отмечается значительное содержание токсичных компонентов, таких как оксиды цинка, свинца, щелочных металлов и др.

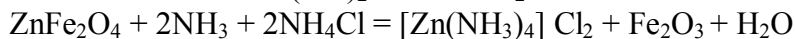
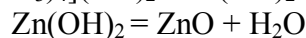
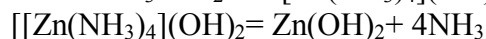
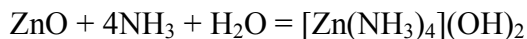
Вывоз подобных отходов в отвалы сопряжен с возникновением почти таких же проблем охраны окружающей среды, как и в ходе технологических процессов: высокодисперсная пыль сдувается ветром, продукты обжига, содержащие легкорастворимые компоненты, представляют опасность вследствие вторичного загрязнения водорастворимой фазой поверхностных и подземных вод.

Деятельность промышленных предприятий снижает уровень защищенности подземных вод, меняется состав водовмещающих пород и характер взаимосвязи подземных и поверхностных вод, происходит метаморфическая техногенная водных объектов.

С учетом подвижности цинка, физико-химические процессы, протекающие в подземных водах, оказывают большое влияние на уровень их загрязнения этим элементом. К числу таких основных физико-химических процессов, в первую очередь, следует отнести сорбцию, процессы осаждение и растворение, окислительно-восстановительные и биохимические процессы.

Выделение окиси цинка из отходов пыли газоочистки электрометаллургических производств основана на безотходной технологии, предполагающей замкнутый,

циклический, процесс. Принцип технологии основан на получении аммиачно-хлоридного комплекса цинка из свободной окиси и разрушении ферритов цинка в условиях технологического процесса, что позволяет осуществить максимально возможное извлечение цинксодержащего соединения из пыли газоочистки.



Как видим здесь анионы хлора находятся в связанном состоянии и не вступают в реакцию с оксидом железа. Потому соединения железа не будут влиять на чистоту выделяемого оксида цинка.

Дальнейшие стадии процесса при выделении окиси цинка.

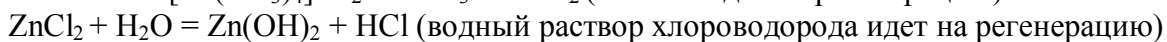
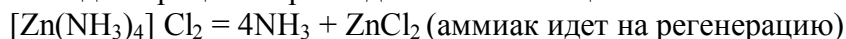


Схема процесса предполагает постоянный рециклинг аммиака и оборотного раствора, фильтрата, после стадии извлечения цинка в виде его оксида. Из пыли газоочистки выделяется оксид цинка, а остаток в виде окислов железа брикетизируется и отправляется в переплавку, что делает предложенную технологию безотходной. Окись цинка является товарным продуктом, окислы железа отправляются во вторичную переплавку, а реагенты процесса работают в замкнутом контуре и не выводятся в окружающую среду в виде отходов или нежелательных выбросов в атмосферу.

Стадии процесса:

1. Аммиачно-хлоридное выделение свободной окиси цинка и окиси цинка связанной в феррит.
2. Рециклинг аммиака и маточного раствора.
3. Сушка конечного продукта и отправка свободных от окиси цинка соединений железа на брикетирование для вторичной переплавки.
4. Восполнение технологических потерь аммиака и хлорида аммония.
5. Возобновление цикла переработки отходов.



На данный момент нами разработаны:

- схема производства с участками получения окиси цинка и брикетирования железистых окисных продуктов для дальнейшей металлургической переработки;

- принцип рециклинга оборотных реагентов;
- метод контроля качества конечного продукта;
- создана пилотная установка для оптимизации технологического процесса.

Немаловажной проблемой для получения качественных металлургических брикетов, является содержание в пыли таких компонентов, как оксид кальция, оксиды свинца и сульфид цинка.

Фазовый состав % масс.,

Фаза	Исходная пыль
ZnO	3,24
ZnS	4,28
ZnFe ₂ O ₄	42,08
Fe ₂ O ₃	5,26
CaSiO ₃	10,29
CaCl ₂ *4H ₂ O	6,54
NaCl	5,18
PbO	4,59
CaO	15,95
SiO ₂ (00-038-0306)	2,59
Ca(OH) ₂	-

Как видим, основной фазовый состав содержит много примесей, которые нежелательны не только с точки зрения экологической нагрузки на окружающую среду, но и с точки зрения металлургии.

Для устранения нежелательных примесей нами предлагается использовать дополнительную стадию очистки сырья, а именно – обработку исходного сырья технической соляной кислотой с концентрацией 16%. Такая обработка кислотой позволяет избавиться от всех нежелательных примесей, кроме SiO₂, и получить практически чистый феррит цинка для утилизации его в аммиачно-аммонийном буфере. В раствор переходят и основные мешающие примеси, сульфид цинка в виде раствора хлорида и свинец, образующий водорастворимый комплекс. При нагревании и отстаивании раствора, водорастворимый комплекс свинца выпадает в осадок в виде PbCl₂, который отфильтровывается, сушится и отправляется на переработку. Хлорид цинка с помощью карбоната натрия переводится в нерастворимый карбонат цинка, отфильтровывается, сушится и отправляется в обжиговую печь для получения чистого оксида цинка. Остальные примеси в растворе не представляют опасности для окружающей среды.

Таким образом, использование дополнительной стадии очистки сырья технической соляной кислотой в значительной мере позволит решить проблему утилизации соединений тяжелых металлов в ходе утилизации пыли газоочистки электрометаллургических производств.

1. *Попов А.А.* К вопросу проблемы утилизации цинксодержащей пыли сталеплавильных производств / А.А. Попов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». — 2015. — Том 7, № 2. — С. 1-10.

2. *Попов А.А.* Изучение возможности применения нетрадиционных реагентов для выщелачивания цинка из пылей черной металлургии / А.А. Попов, Г.В. Петров // Материалы конференции «Проблемы недропользования». Санкт-Петербург. — 2014. — С. 324.

3. *Перетрутов А.А.* Совместная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах / А.А. Перетрутов [и др.] // Физ. Химии. 2009. №8. С. 1594–1597.

СТРУКТУРА МЕХАНОХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПОЗИТУ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

Ціко У. В., Яцишин М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка, ulyana.ziko@gmail.com

Поліанілін (ПАН) важливий представник нового покоління полімерів –електропровідних полімерів (ЕПП) є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих полімерів [1]. Поєднанням властивостей ПАН і речовин різної природи, особливо природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК) [2]. Україна багата різноманітними ПМ, як наприклад, каолініт, глауконіт, монтморилоніт, цеоліт тощо. Серед багатьох інших, ці мінерали активно досліджують хіміки багатьох наукових лабораторій світу з метою створення гібридних композиційних матеріалів із ЕПП. За результатами досліджень встановлено, що гібридні матеріали на основі ПАН і ПМ володіють синергічними властивостями, які є недосяжними для кожного окремо взятого компонента, який входить до складу композиту [3].

Галузями застосування ГК можуть бути суперконденсатори, електромагнітні екрани, акумулятори водню, біосенсори, хемосенсори, електрокаталітичні системи, електрореологічні рідини, компоненти антикорозійних покриттів металів, газорозділювальні і водоочищувальні мембрани, адсорбенти іонів важких металів, галогенід іонів, тощо [1–3]. Одним із багатьох методів синтезу ПАН і композитів на його основі є механохімічний (твердофазовий) синтез – помел кристалічних солей АН, як наприклад анілін сульфату (АНСт) і окисників, як наприклад амоній пероксодисульфату (АПС), а композитів – кристалічних солей АН, окисників і ПМ [4].

Механохімічний синтез ми проводили з використанням кристалічних речовин: анілінсульфату ($C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$), амоній пероксодисульфату $((NH_4)_2S_2O_8)$ і цеоліту (Цт). Співвідношення анілінсульфат : цеоліт становило 1 : 10.

Синтез здійснювали механічним перетиранням компонентів у фарфоровій ступці впродовж 120 хв. Порошкоподібні зразки витримували 24 год, вносили в 100 мл дистильованої води та перемішували механічною мішалкою впродовж 30 хв. Отриману суспензію піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв. Зразки промивали 400 мл дистильованої води, 100 мл ацетону на паперовому фільтрі у воронці Бюхнера, поміщену у колбу Бунзена і сушили у вакуумній шафі. Синтез композитів Цт/ПАН проводили подібно синтезу зразка ПАН.

Структуру порошкоподібних зразків вивчали за дифрактограмами (ДРОН-5, $Cu\ K\alpha$, $\lambda = 1,54060\text{ \AA}$) і інфрачервоними спектрами (NICOLET IS 10). Термічний аналіз зразків проводили за допомогою Дериватографа Q-1500D

На рис. 1 зображені дифрактограми та ІЧ-ФП спектри досліджуваних зразків, які засвідчують про утворення в процесі синтезу ПАН та композитного матеріалу Цт/ПАН.

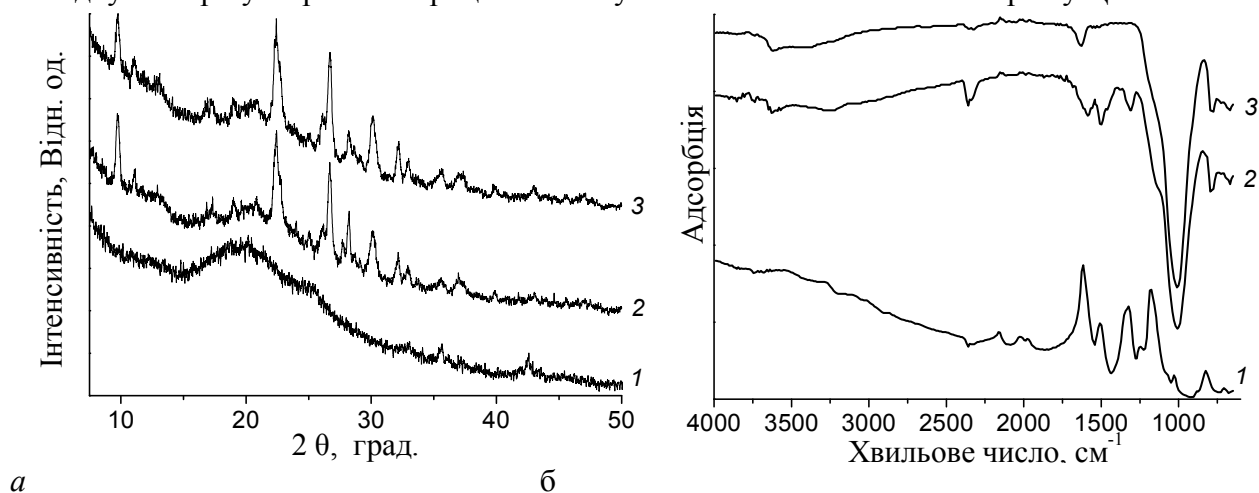


Рис. 1. – Дифрактограми (а) та ІЧ-ФП спектри (б) зразків ПАН (1), Цт/ПАН (2) і Цт (3), отриманих механохімічним синтезом

Структура поліаніліну є аморфною – макромолекули поєднують в собі ланки емеральдинової основи і емеральдинової солі ПАН, що підтверджує наявність аморфного гало в межах $2\theta = 15 - 30^\circ$ зі слабо вираженими піками при $2\theta = \sim 20$ та $\sim 25^\circ$ (див. рис. 1 а крива 1). Структура поліаніліну в зразку ПАН є дещо відмінною від його структури в зразку композиту Цт/ПАН (див. рис. 1 а, крива 2), що зумовлено впливом цеоліту (див. рис. 1 а, крива 3), маса якого є переважаючою. ІЧ-ФП спектр ПАН і цеоліту (див. рис. 1 б, криві 1, 3) чітко відповідає спектрам приведеним в літературі [2–4]. Для ІЧ-ФП спектра ПАН властива наявність відповідних характеристичних для ПАН піків [2–4].

Термічні властивості, визначені за термогравіметричними (ТГ), диференціальними термогравіметричними (ДТГ) і диференціально термічним аналізом (ДТА) кривими у межах 20–850 °С, зображені на рис. 3, ілюструють відмінність процесу втрати маси зразками ПАН та композиту ПАН/Цт, що зумовлено вмістом Цт та внеском окиснювальних процесів у загальний процес термічної деструкції ПАН.

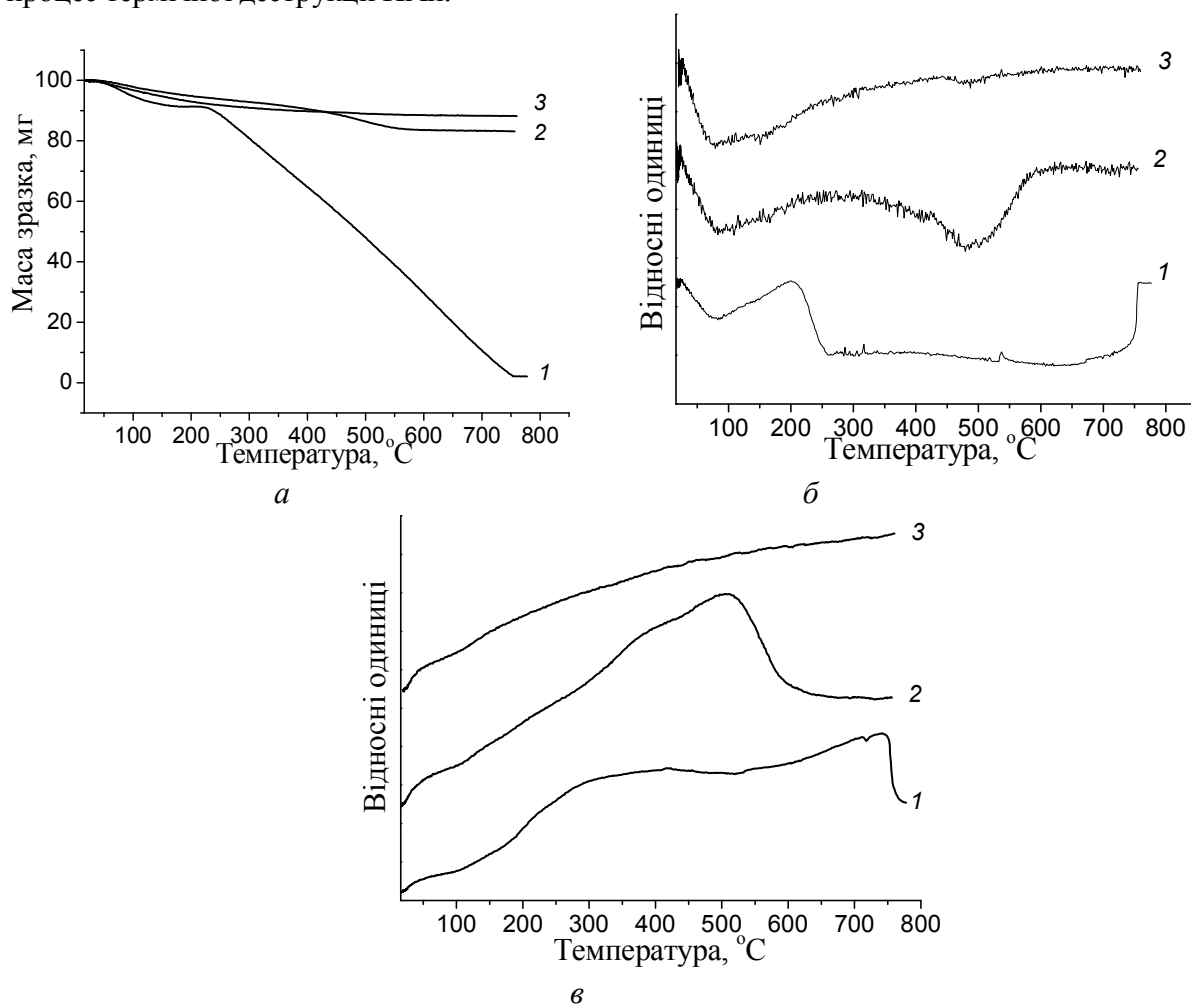


Рис. 3 – ТГ (а) ДТГ (б) і ДТА (в) криві зразків ПАН (1) і ПАН/Цт (2), Цт (3), одержаних механохімічним синтезом.

Втрата маси зразком ПАН становить $\sim 98\%$ і протікає в три стадії. Перша в межах 50–150 °С, друга – 150–220 °С, третя – 250–800 °С (див. рис. 3, а–б). В першій стадії виділяється фізично зв'язана (адсорбована) вода, в другій – допуюча речовина, в третій – відбувається термоокиснювальна деструкція ПАН і смолистих продуктів окиснення ПАН [4]. Термоокиснювальна деструкція ПАН в композиті протікає подібно зразку чистого ПАН в три стадії, проте вона закінчується при 600 °С, на відміну від зразків чистого ПАН. Друга стадія є розтягнутою в часі. Сумарна втрата маси зразками ПАН становить 98 %, а зразком композиту 17 %. Менший відсоток втрати маси композитом зумовлений наявністю в ньому цеоліту. При

нагріванні Цт втрачає ~ 10 % маси внаслідок випаровування адсорбованої води. На рис. 3 (в) зображені ДТА криві досліджених зразків. Ці криві, як складові дериватографічного аналізу, слугують характеристиками теплових ефектів, які проявляються при нагріванні зразків. Для всіх зразків в інтервалі температур 100–600 °С характерна наявність широких екзотермічних піків, які зумовлені процесами деструкції поліаніліну, який знаходиться в зразках. Одержані результати підтверджують композитний характер зразка Цт/ПАН.

Отже, механохімічний метод синтезу є цілком оправданий, як такий, що дає можливість створювати композитні матеріали на основі ЕПП та природних мінералів.

1. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.

2. Kaur B., Srivastava R. Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeolite organic–inorganic hybrid materials // Sens. – 2015. – B 211 – P. 476–488.

3. Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D. [et al.] Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // Mater. Sci., Eng. B. – 2005. – Vol. 117. – P. 276–282.

4. Яцишин М., Ціко У., Кулик Ю. [та ін.]. Властивості механохімічно і хімічно синтезованих композитів каолін/поліанілін // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57– Ч. 2. – С. 451–461.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник

Чайка М.В.¹, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.², Панасюк Д.Ю.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

При створенні робочих елементів приладів особливо важливим є етап хімічної обробки монокристалів, головною метою якого є видалення порушеного шару, що утворюється в результаті попередніх механічних обробок, а також одержання полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні. Для успішного вирішення цих проблем застосовуються різні методи хімічного травлення, одним із найбільш перспективних є хіміко-динамічне полірування (ХДП). Для напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$ найчастіше використовують бромвмісні суміші, серед яких найпоширеніші розчини Br_2 в CH_3OH або в HBr. Проте велика швидкість зняття матеріалу і значна токсичність їх компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних травників з низькими швидкостями розчинення напівпровідників.

Метою роботи є підбір органічного компонента для розробки повільних поліруючих травників $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник, вивчення впливу природи органічного розчинника на основні параметри хімічного травлення CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та оптимізація процесу ХДП вказаних матеріалів.

Для експериментів використовували нелеговані монокристали, вирощені методом Бріджмена CdTe і $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, отримані з газової фази. Зразки площею 0,5 см² та товщиною 1,5-2 мм вирізали з монокристалічних злитків. Перед проведенням ХДП з поверхні пластин, попередньо прошліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 80-100 мкм травником складу (10-15) % I_2 в CH_3OH . Мікроструктуру поверхні зразків на всіх етапах хімічної обробки досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix).

Вивчення закономірностей розчинення CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7$ – HBr – розчинник проводили на установці для ХДП у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається [1]. Перед

травленням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції: $K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 2KBr + 7H_2O$. Бром, що виділяється, розчиняється в надлишку HBr та утворює травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів $Br_2 - HBr$. Хімічну взаємодію $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травниками досліджували в концентраційному інтервалі (5-60 об. %) $K_2Cr_2O_7$ в HBr . Вибір такого інтервалу розчинів теоретично обґрунтований даними розрахунків вмісту Br_2 в HBr згідно наведеної реакції. Виявлено, що в суміші складу (об. %): 59 $K_2Cr_2O_7$ + 41 HBr вихідні розчини реагують повністю і виділення Br_2 припиняється (рис. 1).

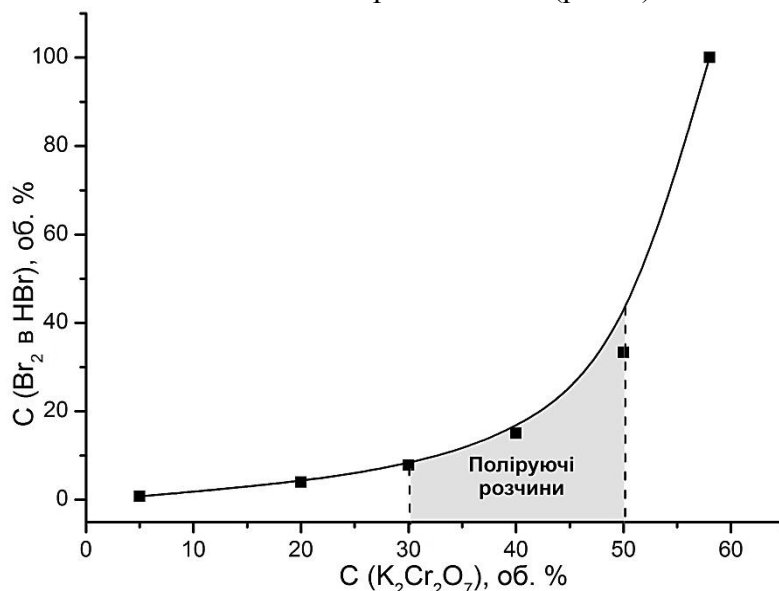


Рис. 1. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ ($T = 295\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$).

Встановлено, що в інтервалі концентрацій 30-50 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr формуються поліруючі розчини, що відповідають 7,8-33 об. % Br_2 в HBr (рис. 2), а поверхня всіх протравлених ними монокристалів є полірованою з дзеркальним блиском. Такі композиції з невеликими (5-8 мкм/хв) швидкостями травлення є найбільш перспективними для формування на їх основі повільних травників для ХДП досліджуваних напівпровідників.

Для покращення якості травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr$ нами додатково використано такі органічні кислоти як тартратна ($C_4H_6O_6$), лактатна ($C_3H_6O_3$), оксалатна ($C_2H_2O_4$), ацетатна (CH_3COOH) та розчин спирту – етиленгліколю ($C_2H_6O_2$). Дані органічні компоненти та модифікатори в'язкості здатні розширювати області стабільних складів травників та сприяти кращому розчиненню продуктів взаємодії монокристалів з травильними сумішами.

Для з'ясування впливу природи органічного розчинника у складі травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник на швидкість і характер розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ простежили закономірності зміни швидкості травлення досліджуваних кристалів і стан їх поверхні після ХДП (таблиця). Встановлено, що при використанні даних органічних розчинників швидкість хімічного розчинення монокристалів зменшується в ряду: **оксалатна → ацетатна → тартратна → лактатна → етиленгліколь (ЕГ)**.

Таку залежність можна пояснити зменшенням константи іонізації в цьому ряду, а також різним співвідношенням $COOH-$ та $OH-$ груп у молекулах органічних кислот: чим більше карбоксильних груп, тим більша кислотність травника і вища швидкість ХДП. Експериментально встановлено, що на швидкість розчинення впливає і в'язкість органічних речовин: так, у разі використання етиленгліколю, тартратної та лактатної кислот, у яких в'язкість більша, швидкість ХДП монокристалів менша при однаковому об'ємному співвідношенні компонентів в травильних розчинах.

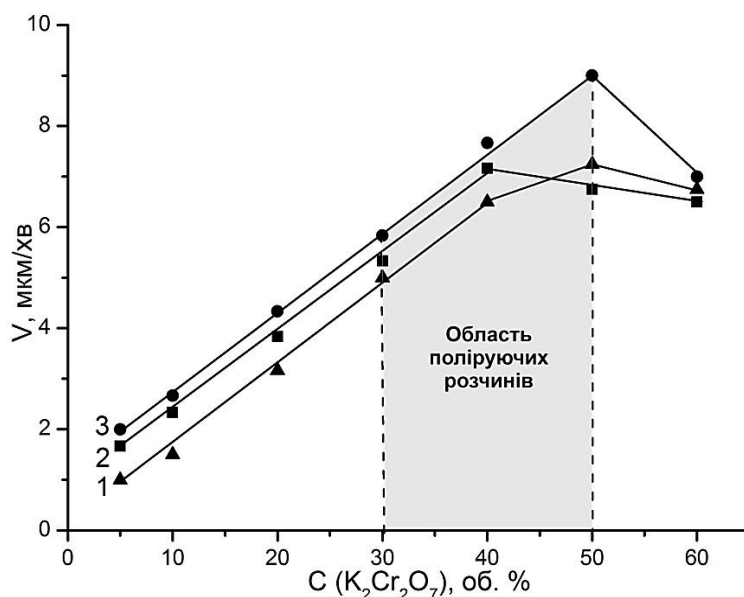


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1) Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (2), Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (3) у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr (T = 295 K, γ = 82 хв⁻¹).

Залежність швидкості хімічного розчинення CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te від природи органічного розчинника в травниках K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник

№ п/п	Склад травників (об.%)	Швидкість травлення, мкм/хв			Стан поверхні після ХДП
		CdTe	Zn _{0,04} Cd _{0,96} Te	Zn _{0,1} Cd _{0,9} Te	
1	40 K ₂ Cr ₂ O ₇ +60 HBr	6,5	7,2	7,7	Блиск
2	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +80 HBr	3,2	3,8	4,3	Полірована
3	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₂ H ₂ O ₄	2,5	2,6	2,9	Блиск, ямки травлення
4	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 CH ₃ COOH	2	1,9	1,4	Дзеркальний блиск
5	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₄ H ₆ O ₆	0,8	0,6	0,8	Полірована
6	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₃ H ₆ O ₃	0,6	0,8	1	Полірована, місцями матові ділянки
7	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₂ H ₆ O ₂	0,4	0,5	0,7	Неполірована, біла плівка
8	20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +50 HBr+30 C ₂ H ₆ O ₂	1,8	1,8	2,7	Блиск
9	35 K ₂ Cr ₂ O ₇ +50 HBr+15 C ₂ H ₆ O ₂	4,2	4,4	4,7	Дзеркальний блиск

Склади вихідних розчинів (мас.%): K₂Cr₂O₇– 10,9 % водний розчин; HBr– 40%;
органічні кислоти: тартратна (C₄H₆O₆) – 27%; лактатна (C₃H₆O₃) – 80%;
ацетатна (CH₃COOH) – 100% (льодяна); оксалатна (C₂H₂O₄) – 9% та ЕГ – етиленгліколь (C₂H₆O₂).

Сповільнення швидкості розчинення позначається і на стані полірованої поверхні: при високому вмісті ЕГ (понад 50 об.%) на поверхні зразків утворюється біла плівка, проте із зменшенням вмісту ЕГ в травильній суміші – збільшується швидкість травлення і

покращується якість поверхні монокристалів після ХДП. Простежується також закономірність зміни швидкості хімічного розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ від складу твердих розчинів: у всіх травниках швидкість ХДП збільшується, а якість полірованої поверхні покращується із підвищенням вмісту цинку в твердому розчині (за виключенням травників $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$). З'ясовано, що високими поліруючими властивостями володіють розчини з тартратною і ацетатною кислотами та ЕГ, а селективну дію виявляють травники розведені оксалатною кислотою.

Після процесу травлення зразки необхідно промивати спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, щоб видалити з поверхні не прореаговані залишки травника, а потім великою кількістю дистильованої води та висувувати потоком повітря: $Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O = 2NaBr + H_2SO_4 + S$.

Витримка поліруючих розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 год) не впливає на їх полірувальні властивості. Після фінішного ХДП поліровані пластини можна зберігати у ізопропанолі упродовж декількох тижнів.

Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення показали перспективність розроблених травильних композицій для ХДП монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ (шорсткість полірованої поверхні становить $R_z \leq 0,05$ мкм).

Розроблені нові повільні поліруючі травники представляють особливий інтерес, оскільки не містять надзвичайно токсичного і нестійкого бром, а є бромвиділяючими. Введення різної кількості третього компонента до їх складу дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ і HBr, сприяє розчиненню токсичного Br_2 , що виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії. Такі травники діють більш м'яко, однорідно і рівномірно як під час зняття порушеного шару, так і під час фінішного ХДП. Оптимізовані склади травильних композицій характеризуються низькими швидкостями травлення (0,4-4,3 мкм/хв) і можуть бути використані для контрольного зменшення товщини пластин до заданих розмірів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

1. Томашик З.Ф. Травление монокристаллов CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водными растворами $(NH_4)_2Cr_2O_7 + HBr +$ лимонная кислота / З.Ф Томашик, П.С. Чухненко, В.Г Иваницкая, В.Н. Томашик., Г.М. Окрепка, И.Б. Стратийчук // Неорган. материалы. – 2012. – Т.48, №2. – С. 157-161.

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АЦЕТОНІТРИЛУ НА НІКЕЛЕВИХ ГОСТРІЙНИХ СТРУКТУРАХ.

Шевченко О.П.¹, Аксіментьєва О.І.², Лут О.А.¹

¹Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Lutlen@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка

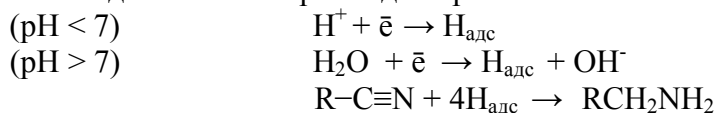
На сьогодні каталітичне гідрування нітрилів до амінів є найбільш широко вживаний метод для отримання первинних амінів. До основних переваг електрокаталітичного шляху гідрування нітрилів слід віднести екологічну безпеку, керованість і селективність, що зумовлює перспективність його застосування в промисловості. Дослідження механізму і кінетичних закономірностей електрокаталітичного відновлення нітрилів сприяє вирішенню завдань з підвищення ефективності процесу, а також поглибленню уявлень про електрокаталітичні явища.

В роботах [1,2] показано, що ацетонітрил відновлюється із більшим виходом на електродах, отриманих при електроосажденні родія у вигляді аморфної маси. Вихід ацетонітрилу зростає також на електродах, які володіють великою адсорбційною здатністю до водню. До таких електродів можна віднести масиви гострійних структур металів типу кластер – глобула – поверхня [3].

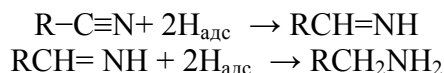
Метою роботи було, використавши масиви гострійних структур нікелю в якості катоду, провести вольтамперометричні дослідження процесу відновлення ацетонітрилу. Паралельно з цим, для встановлення впливу зовнішньої поверхні робочого електрода на інтенсивність процесу дослідження проводили і на гладких нікелевих електродах.

Дослідження проводили у скляній 3-х секційній комірці, де робочим електродом слугували наноструктуровані поверхні нікелю з площею поверхні $0,2375 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, допоміжним електродом - пластинка платинованої платини, електрод порівняння - насичений аргентум-хлоридний. Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8, поляризаційні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Sciance Plotter. Розчини ацетонітрилу готували на фоновому розчині літій перхлорату марки „х.ч.". Дослідження проводились без примусового перемішування розчину при температурі $293 \pm 3 \text{ К}$. Для видалення атмосферного кисню перед кожним вимірюванням протягом 15-20 хвилин через комірку барботували очищений аргон.

Значні кількості водню нікель може поглинати у високодисперсному стані з добре розвиненою поверхнею. Нікелеві масиви гострійних структур хоч і мають відносно велику поверхню, проте вона є дзеркально гладкою. Проведені попередні дослідження показали високу адсорбційну здатність нікелевих структур до водню. Процес відновлення ацетонітрилу в значній мірі залежить від pH середовища. У водних розчинах електрокаталітичне відновлення нітрилів до первинних амінів включає наступні стадії:



На думку ряду дослідників [2], синтез амінів з нітрилів протікає шляхом послідовного приєднання двох пар адсорбованих атомів водню до органічної речовини з утворенням проміжного продукту - іміну:



Криві, отримані в розчинах з $\text{pH}=3$, на масивах гострійних структур мають лише один максимум струму, якому передують деякий перегин (Рис 1). Вірогідно, що цей перегин на кривій пов'язаний з процесом виділення водню, а максимум вказує на більш складний процес, що пов'язаний як з відновленням водню так і ацетонітрилу. При такому pH потенціал максимуму струму становить - 0,7В по відношенню до аргент-хлоридного електрода. Подальше збільшення потенціалу в область негативних значень веде до зменшення сили струму, що пов'язано з концентраційними та адсорбційними явищами.

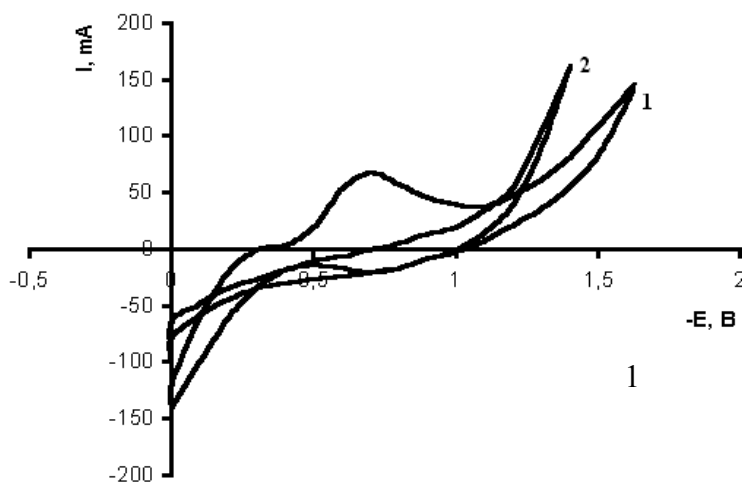


Рис. 1 Вольтамперометричні криві відновлення ацетонітрилу на масивах гострійних структур нікелю ($\nu = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$; $T = 298 \pm 3 \text{ К}$; $\text{pH}=3$): 1. $\text{C}(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,75 \text{ моль/дм}^3$; 2. фонова крива ($\text{C}(\text{LiClO}_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$).

Зменшення сили струму припиняється при потенціалі 1,1В і починає інтенсивно зростати за рахунок активного розряду фону. На вольтамперометричних кривих на електроді з гладкого нікелю, при значенні рН=3, на катодній ділянці спостерігається малопомітна хвиля. Потенціал даного максимуму струму співпадає з потенціалами максимумів, отриманих на електроді з гострими структурами нікелю. Тому природа даного максимуму струму може бути пов'язана лише з проходженням процесу відновлення ацетонітрилу. Співставивши вольтамперометричні криві, отримані при значенні рН=3 на різних електродах, порівняли інтенсивність проходження процесу відновлення. На масивах гострих структур нікелю, які мають добре розвинену зовнішню поверхню, інтенсивність процесу відновлення більша (в 7 разів) по відношенню до гладкого нікелевого електрода.

Відсутність струмів окиснення на зворотних гілках вольтамперних кривих ацетонітрилу вказує на необоротність процесу окиснення (Рис. 1,2). Розрахований згідно [4] діагностичний критерій Семерано (X_v), виявився меншим за одиницю (0,65), а отримані експериментальні залежності $E_{max} - \lg v$, $E_{max} - v^{1/2}$ - лінійні, що характерне для необоротних процесів.

Вольтамперометричні криві, отримані в розчинах з рН=1 (Рис.2) значно відрізняються від кривих, отриманих в розчинах з рН=3.

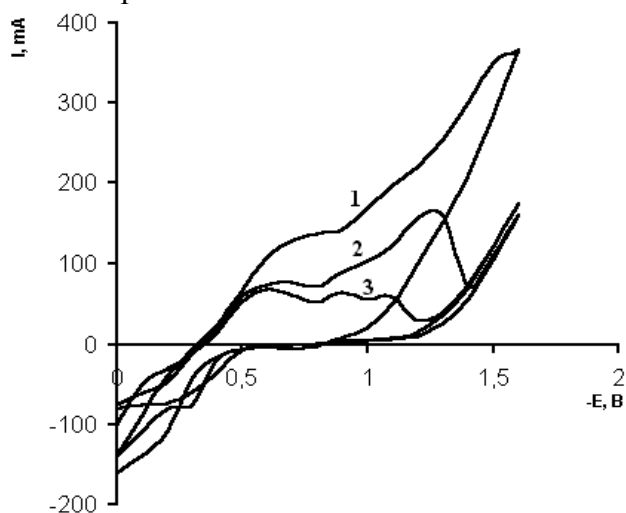


Рис. 2 Вольтамперометричні криві залежності відновлення ацетонітрилу на масивах гострих структур нікелю від швидкості накладання потенціалу ($C(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,75$ моль/л; $T = 298 \pm 3\text{K}$; $\text{pH}=1$): 1. $v = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2. $v = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3. $v = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

На цих кривих є три максимуми струму при потенціалах, значення яких залежать від швидкості зміни потенціалу. Наявність першого максимуму струму можна пов'язати з процесом виділення водню, інтенсивність виділення якого підвищується по мірі зростання підкисленості досліджуваного розчину, а два наступних максимуми з постадійним електровідновленням ацетонітрилу.

Заслугує уваги факт різної зміни швидкості кожної стадії при збільшенні швидкості накладання потенціалу. Найінтенсивніше зростає швидкість останньої стадії (Рис.2 криві 1 і 2). Проте, при зростанні зміни швидкості накладання потенціалів максимуми струму зміщуються в сторону більш негативних значень, а в подальшому переходять в малопомітні перегиби. Це вказує на те, що лімітуючою стадією електрохімічного процесу буде саме стадія розряду молекул ацетонітрилу, яка в цілому і визначає вихід продукту.

Проведені дослідження з відновлення ацетонітрилу на наноструктурованих поверхнях нікелю типу кластер-глобула-поверхня вказують на можливість використання даних електродних матеріалів для електрохімічного синтезу первинних амінів.

2. Т.А. Зерина, А.Г. Пшеничников, Т.Л. Антонова. Электрокаталитическое гидрирование нитрилов в первичные амины. Рос. Хим. Журн. – 2005. –Т. XLIX. –№5. –С. 107–113.
3. Лаврентович Я.И. Массивы острийных структур на металлической поверхности / Я.И. Лаврентович, Ю.Н. Коноплев, В.Г. Зайцев // Поверхность. –1991. – Т.9. – С.63–67.
4. Гороховская В.И. Практикум по осциллографической полярографии / В.И. Гороховская, В.М. Гороховский. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 35– 37, 44 – 45, 94 – 101.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ pH РОЗЧИНІВ МЕА ПРИ НАГРІВАННІ

Яцков М.В., Басіста О.М.

Технічний коледж

Національного університету водного господарства та природокористування, am1990@ukr.net

Після конверсії метану і оксиду вуглецю водяною парою в технологічному газі, який використовується для синтезу аміаку, міститься близько 18 % діоксиду вуглецю [1], від якого потрібно очищати газ. В азотній промисловості застосовують такі методи очистки технологічного газу від CO_2 : моноетаноламінова; водяна; очистка гарячими розчинами поташу, активованими діетаноламіном або сполуками миш'яку; очистка метанолом при низьких температурах.

Значний інтерес викликає моноетаноламінова очистка, яка здебільшого застосовується в промисловості. На практиці для очищення технологічного газу від CO_2 зазвичай використовують 20 %-ий водний розчин моноетаноламіну [2], який характеризується високою поглинальною здатністю щодо CO_2 . Відпрацьовані розчини регенерують нагріванням і повертають в процес.

При очистці газу від CO_2 протікає ряд побічних процесів в яких приймають участь CO_2 , O_2 , сірчисті сполуки, матеріали апаратів тощо. Швидкість побічних реакцій невелика порівняно з основними однак при довготривалій циркуляції розчину в системі накопичуються побічні продукти, що призводить до забивання і корозії обладнання, погіршує очистку, збільшує витрату тепла (внаслідок зменшення коефіцієнтів масо– та теплопередачі) та призводить до витрат МЕА розчину.

Взаємодія МЕА з CO_2 при підвищених температурах можлива з утворенням нерегенованих продуктів, а саме: оксазалідон – 2, імідозалідон, N– (2 – оксиетил) - етилендіамін (ОЕЕДА). Ці реакції найбільш важливі для процесів очистки газу конверсії метану, які практично не містять кисню і сполук сірки.

В роботі [3] вивчений механізм і кінетика побічних реакцій МЕА з CO_2 . На деяких підприємствах, де на очистку надходять газ шахтної каталітичної конверсії метану, був вивчений склад розчинів який показав, що основну частину домішок в розчинах МЕА складають, як правило вище наведені три продукти побічних реакцій, частка яких інколи збільшується до 35% [3].

Детальне вивчення робочих розчинів [3], показало, що в цих розчинах міститься щавлева і мурашина кислота, а також невелика кількість оцтової кислоти. Всі ці кислоти знаходяться у вигляді сильно дисоційованих солей з МЕА (так звані «вільні» кислоти). Крім того, в розчині знаходяться «зв'язанні» органічні кислоти (окси кислоти), а також амінокислоти. Таким чином в ряді деградації першим продуктом окиснення є α – аміноальдегід, потім гліцин, гліколева кислота і щавлева кислота. В роботі [3] показано, що щавлева кислота переходить в мурашину кислоту.

Проведені нами пошукові дослідження були спрямовані на вивчення зміни pH розчинів МЕА при підвищенні температури. В дослідженнях використовувалися розчини МЕА модельний (розчин, який не використовувався в виробництві), регенований розчин МЕА фірми «Nitrofen» (Естонія) та регенований МЕА розчин ПАТ «Рівнеазот».

Для проведення досліджень використовувалися мішалка з нагрівом, термометр ртутний для контролю за температурою. Заміри рН проводилися іономіром універсальним АВ – 74. Отримані дані наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність рН розчинів від температури

№ п/п	Розчин	t, °C	рН
1.	Модельний режим МЕА	31	12
		40	12
		50	11,8
		60	11,7
		75	11,4
2.	МЕА розчин фірми «Nitrofen» (Естонія)	20	10,8
		25	10,6
		30	10,5
		35	10,4
		40	10,4
		45	10,2
		50	10,2
		55	10,1
		60	10,0
3.	МЕА розчин ПАТ «Рівнеазот».	65	10,0
		20	10,2
		25	10,1
		30	10,0
		35	9,8
		40	9,6
		45	9,5
		50	9,4
		55	9,3
		60	9,2

Отже з наведених даних в таблиці 1 видно, що всі розчини МЕА незалежно чи використовувався для очищення газів від CO₂ чи ні втрачають свої властивості, тобто в них поступово зменшується рН.

1. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч. 1 Зв'язаний азот): Підручник /Любойко О.Я., Товажнянський Л.Л., Слабун І.О. та ін. – Харків: НТУ «ХП», 2001. – 512 с.

2. Загальна хімічна технологія: Підручник. В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005 р. – 552 с.

3. Очистка технологических газов /под ред: Т. А. Семеновой, И. Л. Лейтеса. Москва: Химия, 1977. - 487 с.

ХІМІЧНІ ПРЕПАРАТИ В БІОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

APPLICATION OF DERIVATIVES OF [1,3]OXAZOLO[5,4-D]PYRIMIDINE AND N-SULFONYL SUBSTITUTED OF 1,3-OXAZOLE AS NEW EFFECTIVE REGULATORS OF GROWTH OF FLAX (*LINUM USITATISSIMUM* L.)

Tsygankova V., Andrusevich Y., Shtompel O., Brovarets V.

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

Flax (*Linum usitatissimum* L.) is the oldest crop which is cultivated in more than 20 world countries [1-4]. Flax is widely used to produce cellulosic fiber for textile and paper industry and seed oil for food, cosmetic and pharmaceutical industry [4-6]. Flax seed lignan secoisolariciresinol diglucoside (SDG) and seed oil which contains more than 50 % of omega-3 fatty acid - α -linolenic acid (ALA), sterols and tocopherols are used as supplements to dietary food and as pharmaceutical drugs for treatment of different diseases: weight gain, heart disease, hypertension, atherosclerosis, diabetes, arthritis, memory problems, depression, cancer, inflammatory diseases, kidney disorders etc. [5-7]. Moreover flax oil has polymer-forming properties due to high content of linolenic acid; therefore it is an ideal raw material for manufacture of paints, varnishes and ink [1, 5, 8].

The numerous published works were devoted to impact of different plant growth regulators of synthetic or natural origin as well as organic and mineral fertilizers, and vitamins for improving of growth and increase of productivity of important for agriculture crop - flax [9-13]. The new promising approach is the elaboration of new classes of plant growth regulators created on the base of low molecular weight heterocyclic compounds derivatives of pyrimidine and oxazole as effective and environmentally safe substitutes of phytohormones and traditional plant growth regulators for acceleration of plant growth and improving quality of production [14-18]. The great theoretical and practical interest is study the possibility of using of low molecular weight heterocyclic compounds for intensification of growth and development of flax.

In our work the comparative analysis of plant growth stimulating activity of low molecular weight five and six-membered heterocyclic compounds derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole synthesized at the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, and plant hormones auxins IAA and NAA was conducted. It was found that all tested heterocyclic compounds used at the concentration 10^{-9} M revealed high auxin-like growth stimulating activity on the flax (*Linum usitatissimum* L.) of cultivar Svitanok. The growth parameters of 20th-day-old seedlings of flax grown on the 10^{-9} M water solutions of heterocyclic compounds were in general higher of the growth parameters of seedlings grown on the water solution of auxins IAA and NAA used in the same concentration 10^{-9} M and control seedlings grown on the distilled water as follows: according with length of seedlings – at the 11-14%, 13-16% and 21-24% as compared with control, IAA, and NAA, respectively; according with total length of roots – at the 24-80 %, 15-35 %, and 10-68 % as compared with control, IAA, and NAA, respectively; according with total number of roots – at the 28-79 %, 14-27 %, and 5-12 % as compared with control, IAA, and NAA, respectively (Figure 1).

It was found that growth stimulating activity of these compounds was various depending on plant species and different substituents in the chemical structure of heterocyclic compounds. The highest activity revealed the compound 5-(4-ethylphenyl)-2-phenyl[1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidin-7(6*H*)-one, which contains 4-ethylphenyl substituent at the 5th position and oxygen at the 7th position of pyrimidine fragment and compound 2-phenyl-5-(piperidin-1-ylsulfonyl)-1,3-oxazole-4-carbonitrile, which contains phenyl substituent at the 2th position of oxazole. Possibly, the high stimulating effect of these compounds may be depended from substituents at the 5th and 7th positions of pyrimidine fragment in the compounds derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and substituents at the 2th position of oxazole in the compounds derivatives N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole.

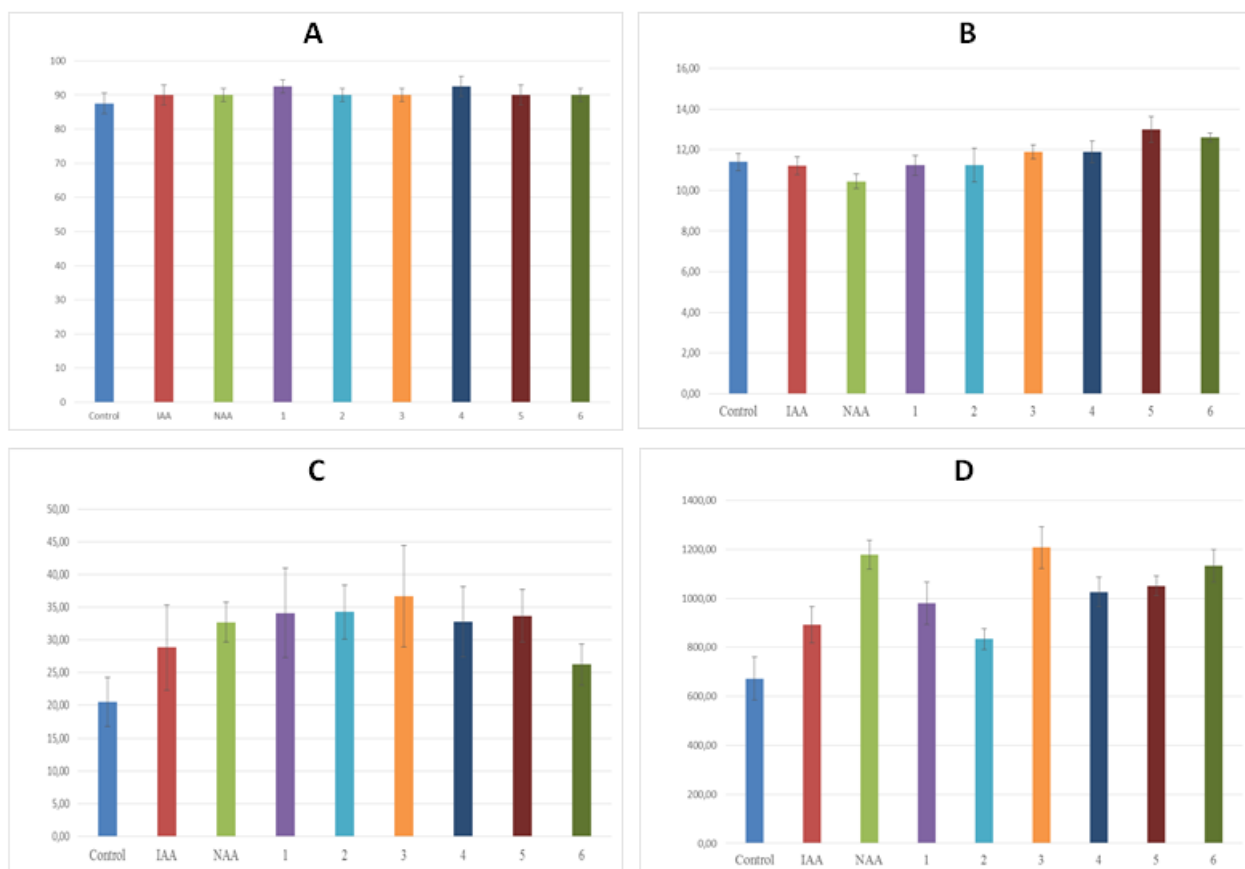


Figure 1. Impact of chemical heterocyclic compounds derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine (**№1** - 7-amino-2,5-diphenyl[1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine, **№2** - 2,5-diphenyl[1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidin-7(6*H*)-one, **№3** - 5-(4-ethylphenyl)-2-phenyl[1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidin-7(6*H*)-one, **№4** - 7-amino-5-(4-ethylphenyl)-2-phenyl[1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine), compounds derivatives of N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole (**№5** - 2-phenyl-5-(piperidin-1-ylsulfonyl)-1,3-oxazole-4-carbonitrile and **№6** - 2-tolyl-5-(piperidin-1-ylsulfonyl)-1,3-oxazole-4-carbonitrile), and phytohormones auxins IAA and NAA on the biometric indexes of 20th-day-old flax seedlings. **A** – number of germinated seeds (%), **B** – length of seedlings (cm), **C** – total number of roots (pcs), **D** – total length of roots (mm)

Obtained data confirmed perceptiveness of application of derivatives of [1,3]oxazolo[5,4-*d*]pyrimidine and N-sulfonyl substituted of 1,3-oxazole in the agricultural practice for intensification of growth and development of flax.

1. Jhala AJ, Hall LM. Flax (*Linum usitatissimum* L.): Current Uses and Future Applications. Australian Journal of basic and Applied Sciences. 2010; 4(9):4304-4312. ISSN 1991-8178 <http://agronomy.unl.edu/documents/jhala-2010-30.pdf>
2. Oomah BD. Flax seed as a functional food source. J Sci Food Agric. 2001; 81:889-894.
3. Wang Zh, Hobson N. The genome of flax (*Linum usitatissimum*) assembled de novo from short shotgun sequence reads. Plant J. 2012; 72:461-473.
4. Shim YY, Gui B, Arnison PG, Wang Y, Reaney MJT. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) bioactive compounds and peptide nomenclature: A review. Trends in Food Science & Technology. 2014; 38(1):5-20. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224414000697>
5. Hall LM, Booker H, Siloto RMP, Jhala AJ, Weselake RJ. Chapter 6. Flax (*Linum usitatissimum* L.). In: Industrial Oil Crops, First Edition. 2016, 157-194. http://agronomy.unl.edu/Jhala/publications/Book%20Chapter-Flax-Hall_2016.pdf

6. Czemplik M, Boba A, Kostyn K, Kulma A, Mitula A, Sztajnert M et al. Flax Engineering for Biomedical Application. In: Biomedical Engineering, Trends, Research and Technologies / S. Olszynska (Ed.). In Tech Publisher. 2011, 644. http://cdn.intechopen.com/pdfs/12834/InTech-Flax_engineering_for_biomedical_application.pdf
7. Tsygankova VA, Bayer OO, Andrushevich Ya V, Galkin AP, Brovarets VS, Yemets AI, Blume Ya B. Screening of five and six-membered nitrogen-containing heterocyclic compounds as new effective stimulants of *Linum usitatissimum* L. organogenesis *in vitro*. Int J Med Biotechnol Genetics. 2016; S2(001):1-9. <http://scidoc.org/specialissues/IJMBG/S2/IJMBG-2379-1020-S2-001.pdf>
8. Oil and Colour Chemists' Association. Surface Coatings. Raw Materials and Their Usage. 1993; 1:610. DOI 10.1007/978-94-011-1220-8.
9. Tomas AS, Akin D, Foulk J, Dodd RB. Effect of two growth regulators on yield and fiber quality and quantity in flax (*Linum usitatissimum* L.). Quarterly (Plant Growth Regulator Society of America). 2005; 33(3):90-100.
10. Rastogi A, Siddiqui A, Mishra BK, Srivastava M, Pandey R, Misra P et al. Effect of auxin and gibberellic acid on growth and yield components of linseed (*Linum usitatissimum* L.). Crop Breeding and Applied Biotechnology. 2013; 13:136-143.
11. Rehman H, Nawaz Q, Basra SMA, Afzal I, Yasmeen A, Hassan F. Seed Priming Influence on Early Crop Growth, Phenological Development and Yield Performance of Linola (*Linum usitatissimum* L.). Journal of Integrative Agriculture Advanced. Online Publication: 2013. Doi: 10.1016/S2095-3119(13)60521-3.
12. Bakry BA, Tawfik MM, Mekki BB, Zeidan MS. Yield and Yield Components of Three Flax Cultivars (*Linum usitatissimum* L.) In Response to Foliar Application with Zn, Mn and Fe under Newly Reclaimed Sandy Soil Conditions. Am-Euras. J Agric & Environ Sci. 2012; 12(8):1075-1080.
13. Emam MM, El-Sweify AH, Helal NM. Efficiencies of some vitamins in improving yield and quality of flax plant. African Journal of Agricultural Research. 2011; 6(18):4362-4369, DOI: 10.5897/AJAR11.1104.
14. Minn K, Dietrich H, Dittgen J, Feucht D, Häuser-Hahn I, Rosinger CH. Pyrimidine derivatives and their use for controlling undesired plant growth. Patent US 8329717 B2. 2008. <http://www.google.com/patents/US8329717>
15. Zhao Q, Sh. Liu, Yo Li Q. Wang, Design, Synthesis, and Biological Activities of Novel 2-Cyanoacrylates Containing Oxazole, Oxadiazole, or Quinoline Moieties J Agric Food Chem. 2009; 57:2849-2855.
16. Newton T, Waldeck I. Oxazole carboxamide herbicides. Patent US6096688 A. 2000. <https://www.google.ch/patents/US6096688>
17. Baum JS, Chen TM. Plant growth and development modification using benzoxazole derivatives. Patent US 4659360 A. 1987. <http://www.google.ch/patents/US4659360>
18. Chang JH, Baum JS. Phenylmethyl-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinone plant regulators. Patent US 4892578 A. 1990. <https://www.google.ch/patents/US4892578>

КОНТРОЛЬ РОЗМІРНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА БІОАКТИВНОСТІ МАГНІТОЧУТЛИВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЦИСПЛАТИНУ І ДОКСОРУБІЦИНУ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ОНКОЛОГІЇ

Абрамов М.В.¹, Кусяк А.П.^{2,3}, Камінський О.М.², Туранська С.П.¹,
Петрановська А.Л.¹, Кусяк Н.В.², Горбик П.П.¹

¹Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка, nikolayabramov89@gmail.com

²Житомирський державний університет імені Івана Франка, a_kusyak@ukr.net

³Житомирський базовий фармацевтичний коледж ім. Г. С. Протасевича

Дослідження спрямовані на розвиток концепції створення магніточутливих наноконкомпозитів з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів [1, 2].

Синтезовано нанорозмірний магнетит в однодоменному стані та магніточутливі наноконкомпозити на його основі: Fe₃O₄/димеркаптосукцинова кислота (ДМСК), Fe₃O₄/γ-АПС (γ-амінопропілсилоксан), Fe₃O₄/поліакриламід (ПАА), Fe₃O₄/гідроксиапатит (ГА), Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/TiO₂, Fe₃O₄/Al₂O₃). Вивчено ізотерми і кінетику адсорбції цисплатину в залежності від хімічної природи поверхні наноструктур. Вивчено процеси адсорбції доксорубіцину (ДР) на поверхні НК Fe₃O₄/ГА з розчину у фізіологічній рідині. Виготовлено та досліджено магнітні рідини, що містять НК Fe₃O₄/ГА/ДР. Використовуючи ансамбль носіїв Fe₃O₄ у якості суперпарамагнітного зонда, теорію парамагнетизму Ланжевена, оцінено розмірні параметри їх оболонки, що підтверджено незалежними вимірюваннями питомої площі поверхні наноструктур та кінетичної стійкості відповідних магнітних рідин.

Вивчено цитотоксичну та протипроліферативну активність магніточутливих наноконкомпозитів, що містять доксорубіцин, по відношенню до модельних клітин (*Saccharomyces cerevisiae*). Встановлено відповідність механізму дії наноконкомпозитів характерному впливу цитостатичного препарату, що дозволило відпрацювати досить ефективну, надійну, безпечну та відносно недорогу методику доклінічного контролю цитотоксичної активності наноконкомпозитів.

Отримані результати можуть бути використані при розробках нових форм магнітокерованих лікарських засобів спрямованої доставки і адсорбентів на основі наноконкомпозитів типу суперпарамагнітне ядро-оболонка з багаторівневою наноархітектурою, та для визначення, контролю і оптимізації їх параметрів.

1. Gorbyk P.P., Lerman L.B., Petranovska A.L., Turanska S.P. and Pylypchuk Ie.V. Magnetosensitive nanocomposites with hierarchical nanoarchitecture as biomedical nanorobots: synthesis, properties, and application. In: Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials. Edited by Alexandru Grumezescu. Elsevier. - 2016.- 499- P. 289-334. <http://store.elsevier.com/product.jsp?isbn=9780323417358&pagename=search>.

2. Abramov N.V., Turanska S.P., Kusyak A.P., Petranovska A.L., and Gorbyk P.P. Gorbyk Synthesis and properties of magnetite/hydroxyapatite/doxorubicin nanocomposites and magnetic liquids based on them//Journal of Nanostructure in Chemistry.- 2016. – V. 6.- № 3. – P. 223–233. http://link.springer.com/article/10.1007/s40097-016-0196-z?wt_mc=alerts.TOCjournals

ОСНОВНІ СТРАТЕГІЇ ПОШУКУ ТА СТВОРЕННЯ НОВИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Василинчук О. Я., Паламар А. О., Черноус В. О., Грозав А. М.

Вищий державний навчальний заклад України «Буковинський державний медичний університет», pal.alina26@mail.ru

В сучасних умовах фармацевтична галузь відчуває значну нестачу нових препаратів, які б відповідали високим вимогам до ефективності та безпечності. Тому пошук та створення інноваційних лікарських засобів є одним з головних завдань фармацевтичного сектору

системи охорони здоров'я [1]. Для реалізації плану завданням науковців є реалізація принципово нових підходів до створення оригінальних лікарських субстанцій, що базуються на сучасній біотехнології, удосконаленій методології фармацевтичного органічного синтезу тощо.

Процес створення інноваційних препаратів можна поділити на наступні етапи: пошук і конструювання сполук-лідерів (lead-compounds) (базових сполук), оптимізація сполук-лідерів (створення кандидатів на лікарський засіб (drug-candidates); доклінічні дослідження; клінічні дослідження; впровадження лікарського засобу в медичну практику; постмаркетингові дослідження. Причому реалізація перших трьох етапів в середньому займає близько 10-12 років та затрати, які перевищують 1 мільярд доларів [2].

Нині практично всі провідні фармацевтичні компанії для розробки нових лікарських засобів застосовують «раціональний дизайн ліків», або драг-дизайн (drug design), який представляє собою підхід, що ґрунтується на передбаченні механізму взаємодії рецептора і ліганду на молекулярному рівні. Ключовим моментом усіх підходів drug design є цілеспрямований синтез сполук-лідерів, кандидатів в лікарські препарати та наступна їх оптимізація з врахуванням усіх ADME/Tox (Absorption – абсорбція, Distribution – розподіл, Metabolism – метаболізм, Elimination – виділення, Toxicity – токсичність) параметрів. Метою цілеспрямованого пошуку і конструювання лікарських препаратів є створення молекули майбутнього препарату, яка є комплементарною до біомолекул людського організму по формі і функції, і буде утворювати комплекс із біологічними структурами організму [3].

Існує два основні типи дизайну лікарських засобів: непрямий, що ґрунтується на структурі ліганду та прямий, оснований на структурі молекулярної мішені. Прямий дизайн – один з найбільш ефективних підходів для пошуку та створення ЛЗ, оскільки в його рамках відтворюється структура ліганд-рецепторного комплексу з оцінкою конформації і взаємної спорідненості.

Сучасна наука широко використовує поняття «докінг», під яким розуміють визначення найвигіднішої орієнтації та розміщення одних молекул відносно інших. Здійснюється за допомогою операції, при якій одну молекулу наближають до іншої, безперервно обчислюючи енергію взаємодії між ними при різних орієнтаціях та конформаціях, поступово встановлюючи найоптимальнішу взаємну орієнтацію.

Ще один метод дизайну хімічних структур «de novo», при якому структура цільової молекули відтворюється шляхом поступового конструювання на основі невеликих фрагментів, що поміщаються в активний центр рецептора, шляхом мінімізації енергії відштовхування і максимізації енергії зв'язування. При цьому, комп'ютерні системи, що використовуються будують гіпотетичні структури, які повинні володіти високою спорідненістю до рецептора.

Якщо структура біологічної мішені невідома, застосовують непрямий тип дизайну ліків, встановлюючи тип взаємодії біомолекул організму з будь-якими іншими відомими молекулами. Базуються переважно на зв'язку «структура-активність» Quantitative Structure – Activity Relationship (QSAR) і фармакофорному моделюванні. Це процедура побудови моделей, що дозволяють по структурній хімічній формулі передбачати їх біологічні властивості та розробити модель фармакологічно активної молекули, виходячи зі знань про хімічні зв'язки, комплементарні до нового лікарського препарату. Після чого з'ясовують залежність біологічної активності від розрахованих властивостей моделі. QSAR-співвідношення можна використовувати для прогнозування фармакологічної активності взаємодії біомолекула – новий препарат. Реалізувати такий підхід можна за допомогою відносно простого програмного забезпечення за умови наявності доступу до комп'ютерних баз даних, у яких зібрано інформацію щодо взаємозв'язку хімічної структури сполук з їхніми біологічними властивостями [4].

Результатом всіх вище наведених методів та алгоритмів пошуку нових біологічно активних сполук є отримання «сполуки-лідера» (lead-compound), яка є структурним прототипом майбутнього лікарського засобу, що характеризується визначеною

фармакологічною активністю. Сполука-лідер повинна бути придатною для подальшої структурної модифікації. Крім того, має бути достатньо полярною або ліпофільною для забезпечення біодоступності та не повинна незворотно реагувати з біологічною мішенню.

Таким чином, бурхливий розвиток фармацевтичної хімії створює передумови для переходу від методу проб і помилок до дійсно раціонального дизайну ліків, коли емпіричний синтез поступається місцем спрямованому створенню сполук з заданими фізико-хімічними властивостями і біологічною активністю.

1. Rowland M., Noe C. R., Smith D. A., Tucker G. T., Crommelin D. J., Peck C. C., Rocci M. L. Jr., Besançon L., Shah V. P. Journal of Pharmaceutical Science, 2012, Vol. 101, No.11, pp.4075-4099. doi: 10.1002/jps.23295

2. Створення інноваційних лікарських засобів (підходи та методологія drug design) – одне з ключових питань сучасної фармацевтичної освіти / А. П. Кришишин, Д. В. Камінський, Р. Б. Лесик // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. - 2015. - Т. 13, вип. 1. - С. 49-58. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jofkh_2015_13_1_10

3. Раціональна комп'ютерна розробка ліків – прогресивний напрям сучасної фармакології/ В. В. Пацко, І. С. Чекман, Н. О. Горчакова // Український науково-медичний молодіжний журнал. - 2014. - № 3. - С. 135-137.

4. Раціональний дизайн ліків – новий напрям у фармакології / І. С. Чекман, О.О. Казакова, Г.О. Сирова, Н.О. Горчакова, В.В. Пацко // Вісн. НАН України. - 2014. - № 4. - С. 48-54.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ КАЛІКС[4]АРЕНИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ СЕЛЕКТИВНІ ІНГІБІТОРИ АТР-ГІДРОЛАЗНИХ СИСТЕМ ПЛАЗМАТИЧНОЇ МЕМБРАНИ ГЛАДЕНЬКИХ М'ЯЗІВ

Веклич Т.О., Шкрабак О.А., Ніконішина Ю.В.

Інститут біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України, veklich@biochem.kiev.ua

Термінація кальцієвого сигналу є важливим етапом процесу скорочення гладеньких м'язів (ГМ). В гладеньком'язових клітинах (ГМК) матки цю функцію головним чином виконує Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза плазматичної мембрани, (ПМ) яка здійснює первинно-активний транспорт іонів Са в позаклітинний простір і забезпечує не лише розслаблення міометрія, а й підтримання базального рівня кальцію в цитозолі ГМК. Згідно з даними літератури, інгібітори Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ цікаві перш за все з точки зору фундаментальних молекулярних досліджень функціонування даної помпи та фармако-механічного спряження в ГМ, а також перспективи клінічного застосування [1]. Проте на сьогодні відома обмежена кількість селективних інгібіторів, які належать до пептидів класу калоксинів, патент на синтез яких було опубліковано в 2004 році [2]. Втім, низькомолекулярні селективні інгібітори кальцієвої помпи ПМ невідомі.

Однак в останні роки було продемонстровано, що циклічні олігомери фенолів – каліксарени, можуть бути ефективними інгібіторами та активаторами ензиматичних, рецепторних та транспортних мембранозв'язаних білків. Каліксарени володіють противірусними, бактерицидними, протипухлинними та антитромботичними властивостями. Серед переваг каліксаренів можна відзначити їх синтетичну доступність, низьку токсичність [3,4] та можливість модифікації їхньої структури різноманітними функціональними групами [5]. Наші попередні дані, одержані разом з член-кор. НАНУ Кальченком В.І. та його колегами (ІОХ НАНУ), свідчили на користь того, що калікс[4]арен С-90 може претендувати на роль селективного інгібітора транспортної Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ.

Ми дослідили дію цілого ряду калікс[4]аренів (С-715, С-716, С-772, С-90, С-956, С-957, С-975), структурних аналогів калікс[4]арену С-90, на Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазу активність ПМ і з'ясували, що ще більшу інгібіторну ефективність має калікс[4]арен С-956. Тому метою

даної роботи було дослідити закономірності інгібіторного впливу калікс[4]арену С-956 на Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність ПМ ГМК матки.

Калікс[4]арен С-956 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил-(феніл-сульфоніліміно) метиламіно-25,27-діоктилокси-26,28-дипропокси калікс[4]арен) (рис. 1) був синтезований та охарактеризований із використанням методів ЯМР та інфрачервоної спектроскопії у відділі хімії фосфоранів Інституту органічної хімії НАН України (зав. відділом – член-кор. НАНУ В.І. Кальченко).

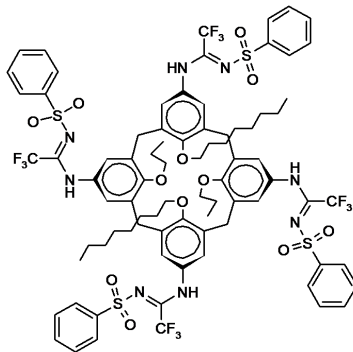


Рис. 1. Структурна формула калікс[4]арену С-956.

Ензиматичні дослідження були проведені у відділі біохімії м'язів Інституту біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України (зав. відділом – член-кор. НАНУ С.О. Костерін).

Фракцію ПМ виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [6]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методом М. Bredford [7]. АТРазну активність визначали у фракції ПМ при 37 °С у стандартному середовищі (об'єм – 0,4 мл), яке містило (мМ): 3 АТР, 3 MgCl_2 , 25 NaCl , 125 KCl , 1 ЕГТА, 20 Hepes-tris-буфер (pH 7,4), 1 NaN_3 , 1 убаїн, 0,1 мкМ тапсигаргін і 0,1 % дигітонін. Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазну активність розраховували по різниці між величинами АТРазної активності за присутності та відсутності в середовищі інкубації 0,95 мМ CaCl_2 . Кількість продукту реакції P_i визначали за методом W. Rathbun et V. Betlach [8].

Встановлено, що для сарколеми міометрія свині питома ензиматична активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази складає $3,4 \pm 0,3$ мкмоль P_i /мг білка за 1 год відповідно ($M \pm m$; $n = 7$).

Як показали результати проведених досліджень калікс[4]арен С-956, використаний у концентрації 100 мкМ, пригнічує активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази до $20,8 \pm 1,5$ % відносно контрольного значення. Поряд з цим він майже не впливав на ензиматичні активності Mg^{2+} -АТРази і Na^+ , K^+ -АТРази: залишкові значення активностей склали $101,2 \pm 1,6$ % і $95,0 \pm 2,3$ % відповідно відносно контролю (рис. 2).

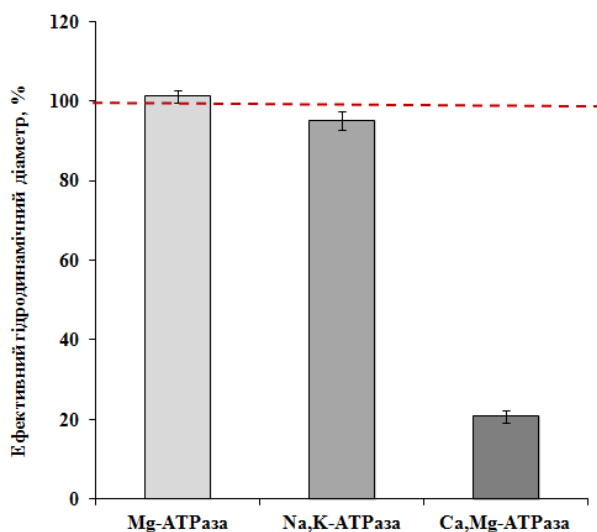


Рис. 2. АТР-гідролазні активності у ПМ клітин міометрія за присутності калікс[4]арену С-956 (100 мкМ) ($M \pm m$, $n = 5$).

У подальших експериментах ми показали, що калікс[4]арен С-956, який використовували в інтервалі концентрацій від 10^{-8} до 10^{-4} М, ефективно та дозозалежно гальмує активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази. Величина уявної константи інгібування $I_{0,5}$ для С-956 становить $15,03 \pm 0,52$ мкМ, значення коефіцієнта Хілла $\square_H = 0,60 \pm 0,01$ ($M \pm m$; $n=5$) (дані не наведені).

Зважаючи на те, що Ca^{2+} -помпа ПМ відіграє важливу роль у контролі концентрації іонів Са у цитоплазмі ГМ важливо з'ясувати, чи буде впливати калікс[4]арен С-956 на внутрішньоклітинну концентрацію Ca^{2+} у ГМК. Тому у своїх подальших експериментах ми використали конфокальну мікроскопію.

Із використанням Ca^{2+} -чутливого зонду fluo-4 була встановлена зміна внутрішньоклітинної концентрації Ca^{2+} під впливом калікс[4]арену С-956. Було показано, що під дією калікс[4]арену С-956 (20 мкМ) відбувається транзйентне різке зростання флуоресцентної відповіді Ca^{2+} -чутливого зонду fluo-4 АМ у клітині (рис. 3). Протягом 2,5 хв концентрація Ca^{2+} знижується, що свідчить про залучення компенсаторних механізмів (типу мітохондрії, натрій-кальцієвого обмінника ПМ). Повторне внесення аліквоти калікс[4]арену С-956 приводить до меншого збільшення концентрації Ca^{2+} у клітині. Отже, калікс[4]арен С-956 підвищує концентрацію Ca^{2+} у ГМК.

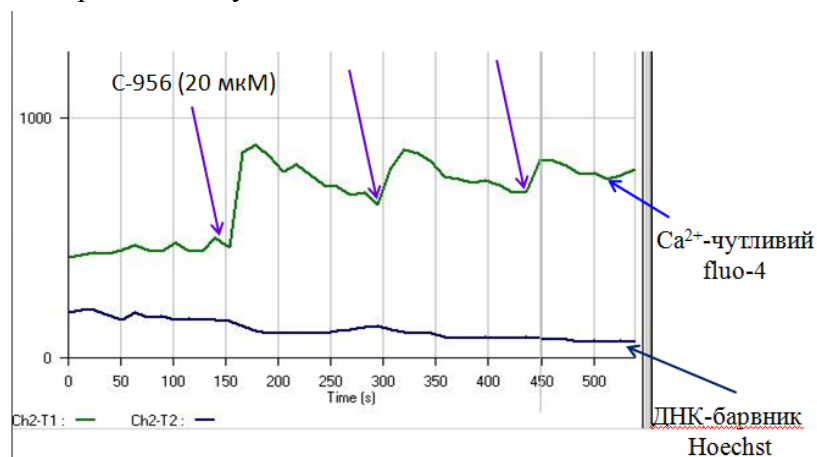


Рис. 3. Зміна флуоресценції зондів в міоциті матки, зареєстрована за допомогою конфокальної мікроскопії: ДНК-чутливого Hoechst та Ca^{2+} -чутливого fluo-4 АМ. Наведено результати типового експерименту.

Таким чином, дані цієї роботи можуть слугувати підґрунтям для наступної розробки, на основі калікс[4]арену С-956, ефективного інгібітора Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, що, в свою чергу, матиме важливе значення для подальшого з'ясування мембранних механізмів Ca^{2+} -обміну у ГМ, зокрема, під час вивчення ролі ПМ в забезпеченні електромеханічного спряження в них. Результати, що були одержані, можуть бути корисними для подальших досліджень, спрямованих на встановлення кореляції між структурою калікс[4]аренів та їх дією на різні катіон-транспортуючі ензиматичні системи, а також на використання каліксаренів як потенційних фармакологічних сполук, здатних модулювати скоротливу функцію матки при деяких патологіях скоротливої активності ГМ.

Автори вдячні академіку НАНУ проф. С.О.Костеріну за обговорення результатів дослідів та творчі дискусії.

1. Strehler E.E. Plasma Membrane Calcium ATPases as Novel Candidates for Therapeutic Agent Development // J Pharm Pharmaceut Sci. – 2013. – 16, N 2. – P. 190-206.
2. Brini M., Carafoli E. Calcium pump in health and disease // Physiol. Rev. – 2009. – 89. – P. 1341-1378.

3. Coleman A.W., Jebors S., Cecillon S., Perret P., Garin D., Marti-Battle D., Moulin M. Toxicity and biodistribution of para-sulfonato-calix[4]arene in mice // New J. Chem. – 2008. – 32. – P. 780-782.
4. Da Silva E., Lazar A.N., Coleman A.W. Biopharmaceutical applications of calixarenes // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2004. – 14, N 1. – P. 3-20.
5. Родік Р.В. Застосування каліксаренів для трансфекції ДНК у клітини // Укр. біохім. журн. – 2012. – 84, № 5. – P. 5-15.
6. Кондратюк Т.П., Быченко С.Ф., Прищепя Л.А., Бабич Л.Г., Курский М.Д., Осипенко А.А. Выделение и характеристика фракции плазматических мембран миомерия свинки // Укр. биохим. журн. – 1986. – 58, № 4. – С. 50-56.
7. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – 72, N 1. – P. 248-282.
8. Rathbun W., Betlach V. Estimation of enzymically produced orthophosphate in the presence of cysteine and adenosine triphosphate // Anal. Biochem. – 1969. – 28, N1-3. – P. 436-445.

АНКСІОЛІТИЧНІ ТА АНТИДЕПРЕСИВНІ ЕФЕКТИ СЕЛЕКТИВНИХ ЛІГАНДІВ TSPO РЕЦЕПТОРІВ ПОХІДНИХ 1-МЕТОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ-3-АРИЛАМІНО-7-БРОМ-5-ФЕНІЛ-1,2-ДИГІДРО-3Н- 1,4-БЕНЗДІАЗЕПІН-2-ОНІВ

Замкова А.В., Карасьова Т.Л., Павловський В.І.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса, Україна e-mail:
zamkovaya@gmail.com

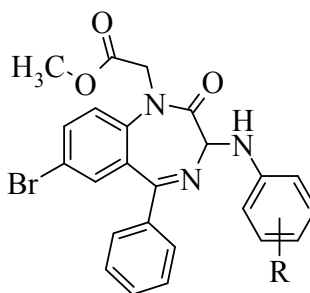
Дослідження функцій периферичних бенздіазепінових рецепторів (TSPO) та властивостей їх лігандів продовжується вже понад 20 років та інтерес до них лише зростає [1]. Вони виявлені практично во всіх тканинах організму людини та тварин та залучені у регуляцію багатьох фізіологічних процесів у нормі та патології. Не викликає сумнівів їх терапевтична значність, що є підтвердженою багаточисельними дослідженнями у різних галузях медицини: неврологія, кардіологія, онкологія, імунологія [1, 2] та ін. Полімодальність дії відомих лігандів TSPO надає ще більшу актуальність для створення й подальших досліджень нових селективних лігандів TSPO.

Метою цієї роботи було вивчення нейротропних властивостей (анксіолітичні, антидепресивні, седативні) нових селективних лігандів TSPO рецепторів похідних 1-метоксикарбонілметил-3-ариламіно-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3Н-1,4-бенздіазепін-2-онів.

В даній роботі вивчали анксіолітичну активність за тестом «Конфліктна ситуація» [3], антидепресивну активність за моделлю форсованого плавання Порсолта [4], загальну рухову активність (ЗРА) за методом «Відкрите поле» [3], гостру токсичність за методом Літчфілда-Уілкоксона [3]. Досліджені сполуки вводили щурам в/о у дозі 5 мг/кг в суспензії з Twin-80.

Раніше було встановлено, що всі сполуки високоселективно зв'язуються з TSPO рецепторами нервової системи [5]. Нами встановлено, що досліджені сполуки проявляють анксіолітичні властивості в порівнянні з контролем. Найвищу анксіолітичну активність проявила сполука **2** (табл.), це може бути обумовлено зв'язуванням з TSPO рецепторами $K_{i(TSPO)}=19\text{нМ}$ у той час як $K_{i(\text{ЦБДР})} > 10000\text{ нМ}$ (для усіх вивчених сполук) [5].

Нейрофармакологічні властивості нових похідних 1-метоксикарбонілметил-3-ариламіно-7-бром-5-феніл-1,2-дигідро-3H-1,4-бенздіазепін-2-онів



№	R	Анксиоліт. акт-ть (кіл-ть покраних узять води)	Антидепресивна активність (час плавання, %)	Загальна рухова активність (кіл-ть рухових актів)
1	H	69,0 ± 3,7*	86,3±7,1	25,8±6,0
2	<i>o</i> -NO ₂	109,5 ± 8,3*	78,0±7,6	13,0±5,4
3	<i>n</i> -NO ₂	38,7±2,6*	109,0±12,7	19,0±8,4
4	<i>m</i> -NO ₂	40,6 ± 3,9*	85,9±6,2	17,0±7,0
Контроль		18,0±1,0	100,0±2,9	35,3±2,4
Діазепам		120,0 ± 4,9*	-	20,5±6,5
Амітриптилін (10 мг/кг)		-	57,3±1	12,2±4,2

Примітка: * при $P \leq 0,05$ до контролю.

Показано, що похідні **1**, **3** та **4** володіють анксиолітичною дією. Виявлено, що найбільшу анксиолітичну та антидепресивну активність проявила сполука **2**. Також виразну антидепресивну активність проявили речовини **1** та **4**.

Всі дослідженні сполуки низькотоксичні ($LD_{50} < 500$ мг/кг).

1. B.M. Polster G., Basanez A. Etxebarria, J.M. Hardwick, D.G. Nicholls. Calpain I induces cleavage and release of apoptosis-inducing factor from isolated mitochondria // J. Biol. Chem.-2005, 280, pp. 6447-6454.

2. Güthel, Md. Neurexan: The Bioregulatory Approach to the Treatment of Stress and Stress-related Disorders—Preclinical and Clinical Considerations dietrich // ALTERNATIVE THERAPIES, mar/apr 2011, Vol. 17, №. 2 suppl.

3. Karaseva T.L., Golturenko A.V., Makan S. Yu. I dr. Voprosy biologicheskoy, medicynskoy i farmatsevticheskoy khimii - Issues of medical and pharmaceutical chemistry, 2005, № 3, pp. 25-27.

4. Porsolt B.D., Bertin A., Jalfre M. // Eur. J. Pharmacol.- 1978, V. 51, pp. 291–294.

5. Burenkova N., Pavlovsky V., Oleinich I., et al. Synthesis and selectivity of 1-methoxycarbonylmethyl-3-aryl amino-7-bromo-5-phenyl-1,2-dihydro-3H-1,4-benzodiazepin-2-ones binding for CNS benzodiazepine receptors // Ukrainica Bioorganica Acta – 2009.- №1, pp. 8-15.

СИНТЕЗ И АНТИАГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ-ХИНАЗОЛИНОВ

Корнилов А.Ю., Крысько А.А., Крысько О.Л., Кабанова Т.А., Кабанов В.М., Андронати С.А.
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, kornilov_a93@mail.ru

В основе развития ряда опаснейших сердечно-сосудистых заболеваний как стенокардия, инсульт, инфаркт миокарда и тромбоэмболия лежит процесс тромбообразования. Для лечения тромбозов применяют антикоагулянты, фибринолитики и антиагреганты. Среди антиагрегантов наибольшее внимание привлекают антагонисты фибриногеновых рецепторов, блокирующие ключевую конечную стадию агрегации – связывание фибриногена с его рецептором (интегрином $\alpha_{IIb}\beta_3$) на поверхности соседних тромбоцитов.

Ведущую роль в связывании фибриногена с $\alpha_{IIb}\beta_3$ играет трипептидный фрагмент RGD (Arg-Gly-Asp) α -цепи фибриногена. На основе имитации RGD последовательности было синтезировано множество антагонистов $\alpha_{IIb}\beta_3$, два были одобрены для клинического применения (Рис.1.) [1].

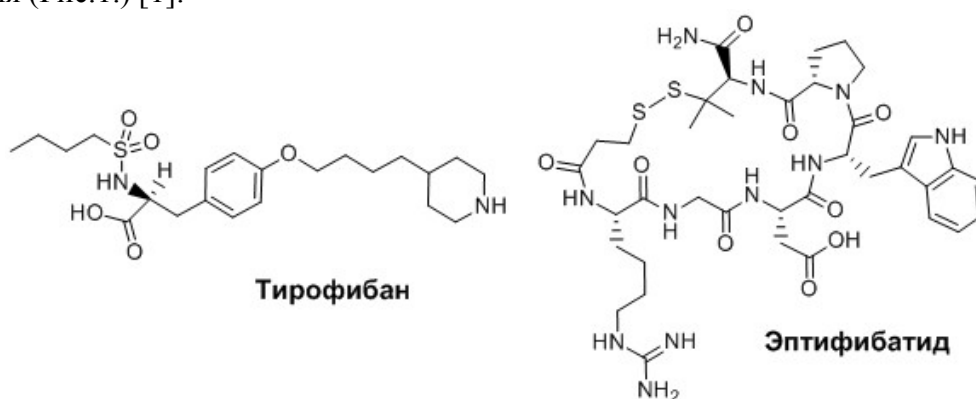


Рис.1. RGD миметики - антагонисты $\alpha_{IIb}\beta_3$.

Связывание RGD миметиков с рецептором вызывает существенные конформационные изменения $\alpha_{IIb}\beta_3$, которые могут нести ответственность за тромбоцитопению, наблюдаемую у ряда пациентов в результате применения этих антиагрегантов [2].

В последнее десятилетие ведутся исследования в области дизайна «неклассических» антагонистов (non-RGD-mimetic antagonists). В результате виртуального скрининга был обнаружен ряд низкомолекулярных высокоактивных антагонистов $\alpha_{IIb}\beta_3$ (Рис.2.) [3-6].

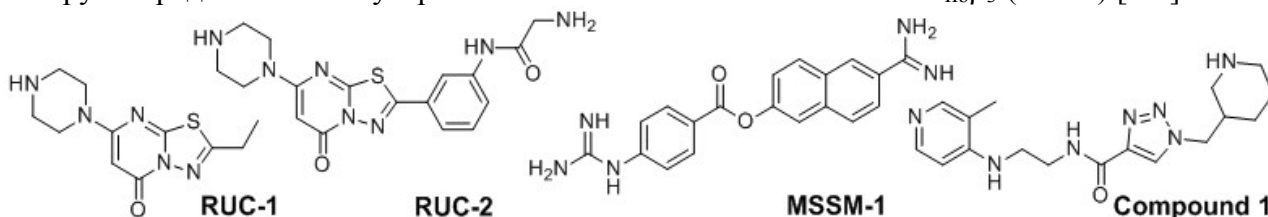


Рис.2. Низкомолекулярные «Неклассические» антагонисты $\alpha_{IIb}\beta_3$.

Соединения серии RUC [4], не вызывают каких-либо изменений конформации при взаимодействии с интегрином, что может ослабить побочные эффекты, связанные с использованием антиагрегантов.

В результате анализа данных РСА кристаллического комплекса «RUC-2- $\alpha_{IIb}\beta_3$ » была предложена фармакофорная модель потенциальных антагонистов $\alpha_{IIb}\beta_3$, на основе которой нами предложен и синтезирован ряд производных, содержащих каркас 2-пиперазин-1-ил-хиназолина (Рис.3.).

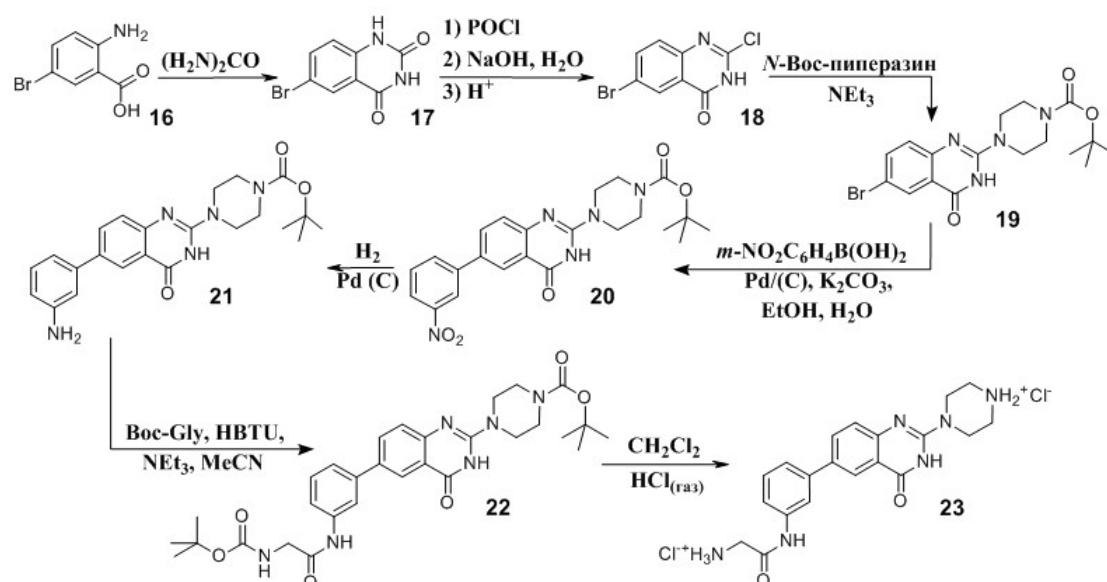
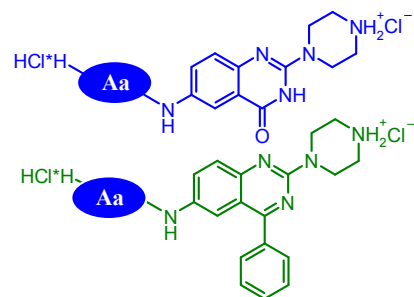
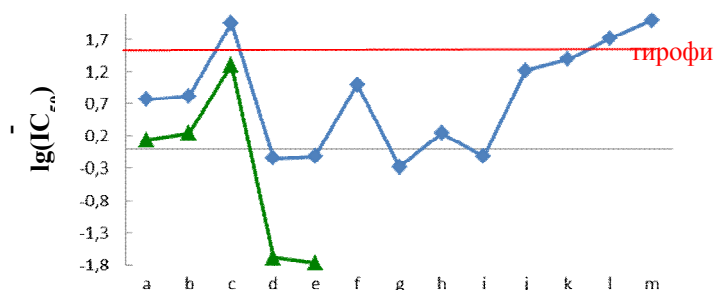


Схема 3. Синтез структурного аналога соединения RUC-2.

Для полученных антагонистов (**8a-m**, **15a-f**) была установлена антиагрегационная активность в опытах *in vitro* на богатой тромбоцитами плазме (БТП) крови человека (Таблица).

№	Aa	IC ₅₀ , μM (БТП)	IC ₅₀ , μM (FITC-Fg/α _{IIb} β ₃)	№	Aa	IC ₅₀ , μM (БТП)	IC ₅₀ , μM (FITC-Fg/α _{IIb} β ₃)
8a		0.17±0.02	0.055±0.004	8j		0.06±0.003	0.00234±0.00012
8b		0.15±0.025	0.0050±0.0008	8k		0.040±0.006	0.0018±0.0002
8c		0.011±0.001	0.0022±0.0003	8l		0.019±0.002	0.00153±0.00006
8d		1.40±0.17	—	8m		0.0100±0.0008	0.00157±0.00011
8e		1.30±0.17	—	15a		0.72±0.07	—
8f		0.100±0.015	0.0038±0.0003	15b		0.57±0.071	0.0372±0.0005
8g		1.9±0.3	—	15c		0.049±0.071	0.00251±0.00013
8h		0.57±0.08	—	15d		48.0±6.0	—
8i		1.3±0.1	0.020±0.005	15e		58.0±6.0	—
Tirofiban		0.030±0.003	0.0019±0.0005	15f		Неактивен	

Молекулярный механизм антиагрегационного действия показан путём оценки способности соединений ингибировать связывание меченого флуоресцеинизотиоцианатом фибриногена (FITC-Fg) с α_{IIb}β₃ на суспензии отмытых тромбоцитов человека. Установлено, что производные хиназолин-4-она (**8**) проявляют большую антиагрегационную активность, в сравнении с производными 4-фенилхинолина (**15**) (Диаграмма).



Діаграма антиагрегаційної активності производних, що містять каркас 2-пиперазин-1-ил-хіназолину

1. Андронаті С.А. Синтетическіе інгібітори агрегації тромбоцитів - антагоністи фібриногенових рецепторів / С.А. Андронаті, А.А. Крысько. // Вісник фармакології та фармації. – 2007. – №10. – С. 17–27.
2. Aster R. Immune thrombocytopenia caused by glycoprotein IIb/IIIa inhibitors / Richard Aster. // CHEST. – 2005. – Vol. 127, №2 Suppl. – P. 53S–59S.
3. Blue R. Application of high-throughput screening to identify a novel alphaIIb-specific small-molecule inhibitor of alphaIIbbeta3-mediated platelet interaction with fibrinogen / R. Blue, M. Murcia, B.S. Coller [et al.] // Blood. – 2008. – Vol. 111, №3. – P. 1248–1256.
4. Zhu J. Structure-guided design of a high-affinity platelet integrin α IIb β 3 receptor antagonist that disrupts Mg^{2+} binding to the MIDAS / J. Zhu, W.S. Choi, B.S. Coller [et al.] // Sci. Transl. Med. – 2012. – Vol. 4, №125. – P. 125ra32.
5. Negri A. Structure-based virtual screening of small-molecule antagonists of platelet integrin α IIb β 3 that do not prime the receptor to bind ligand / A. Negri, J. Li, B.S. Coller [et al.] // J. Comput-Aided Mol. Des. – 2012. – Vol. 26, №9. – P. 1005–1015.
6. Wang Y. Discovery of novel antagonists of glycoprotein IIb/IIIa-mediated platelet aggregation through virtual screening / Y. Wang, Y. Zhao, R. Sun [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2015. – Vol. 25, №6. – P. 1249–1253.
7. Krysko A.A. Design, virtual screening, and synthesis of antagonists of α IIb β 3 as antiplatelet agents / A.A. Krysko, A. Varnek, P.G. Polishchuk [et al.] // J. Med. Chem. – 2015. – Vol. 58, № 19. – P. 7681–7694.

ВПЛИВ СТЕРЕОІЗОМЕРІЇ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Лещенко Ю.С.

Комунальний вищий навчальний заклад

«Житомирський базовий фармацевтичний коледж» mega_muse@ukr.net

Стереοізомерія органічних сполук відіграє особливу роль в органічній хімії, біохімії, фармакології та медицині, а проблеми, що її стосуються, постійно виступають на порядок денний у зв'язку з широким використанням у медичній практиці лікарських засобів як природного, так і синтетичного походження. Це питання є актуальним і інтерес до нього зростає. Останніми роками у зв'язку з появою на вітчизняному фармацевтичному ринку лікарських препаратів, що є лівообертаючими стереοізомерами відомих молекул, питання оптичної ізомерії активно обговорюється. З іншого боку, більшість органічних речовин, які продукує організм у процесах метаболізму, мають хіральну будову, пов'язану з асиметричністю молекули.

Ізомерія - явище існування молекул однакових за кількісним та якісним складом, але різних за будовою або розміщенням у просторі, а внаслідок цього і з різними фізичними і хімічними властивостями.

Уперше термін ізомери запропонований у 1830 році шведським хіміком Й. Берцеліусом. Теоретичне обґрунтування ізомерії належить російському хіміку О.М.Бутлерову.

Оптична ізомерія спостерігається у речовин, що виявляють оптичну активність. Оптично активні речовини існують у вигляді оптичних ізомерів: правих - (+), відхиляють площину поляризованого світла вправо, називаються правообертаючими і лівих (-) – відхиляють площину поляризованого світла вліво - лівообертаючими формами. Відрізняються різним розміщенням лігандів у просторі навколо асиметричного атома С*. Термін "хіральність" походить від англійського слова "chirality" (від грец. Χειρ - рука), введений англійським фізиком Кельвіном у кінці XIX століття.

Оптична ізомерія властива багатьом неорганічним і органічним речовинам і сполукам, практично усім молекулам, які виконують важливу функцію у розвитку живих організмів (амінокислотам, ДНК, ферментам або білкам). [1]

Природі властива стереоспецифічність. Всесвіт асиметричний і на мікро- і на макрорівнях – від молекул до ядерних реакцій. Немає чіткої відповіді, чому саме асиметрія одного рівня здатна викликати асиметрію іншого.

Саме хіральність лежить в основі клітинного синтезу, високоспецифічних ферментативних і імунних реакцій, тобто всіх найважливіших процесів в живому організмі. Прикладом може служити реакція взаємодії між клітинним рецептором і лігандом, речовиною, здатною зв'язуватися з відповідним рецептором. Кожен рецептор має характерну просторову структуру, включаючи ділянку, що взаємодіє з лігандом. Ці структури повинні повністю відповідати один одному – за принципом «ключ-замок».

Якщо розглядати такий механізм взаємодії стосовно лікарських препаратів, то фармакологічна активність ліків буде прямо залежати від ступеня відповідності рецептору його просторовій структурі. Фармакологічні характеристики препарату багато в чому визначаються стереоспецифічністю, для забезпечення оптимальної фармакологічної дії «ідеальні» лікарські препарати повинні бути хірально чистими.

Основна фармакологічна активність рацемічних лікарських препаратів пов'язана з дією лише одного енантіомера. Другий або володіє менш вираженою активністю (неактивний), або проявляє інші фармакологічні ефекти.

Відомі приклади використання в терапевтичній практиці рацемічних препаратів, коли один з стереоізомерів проявляв настільки сильний токсичний ефект, що це призводило до трагічних випадків («Талідомідова катастрофа»).

Завдяки будові, правообертаючий енантіомер – R-адреналін не взаємодіє з рецептором (Рис.1). Даний енантіомер здатний зв'язуватися не з трьома, а лише з двома точками рецептора, що призводить до ослаблення фармакологічної дії.

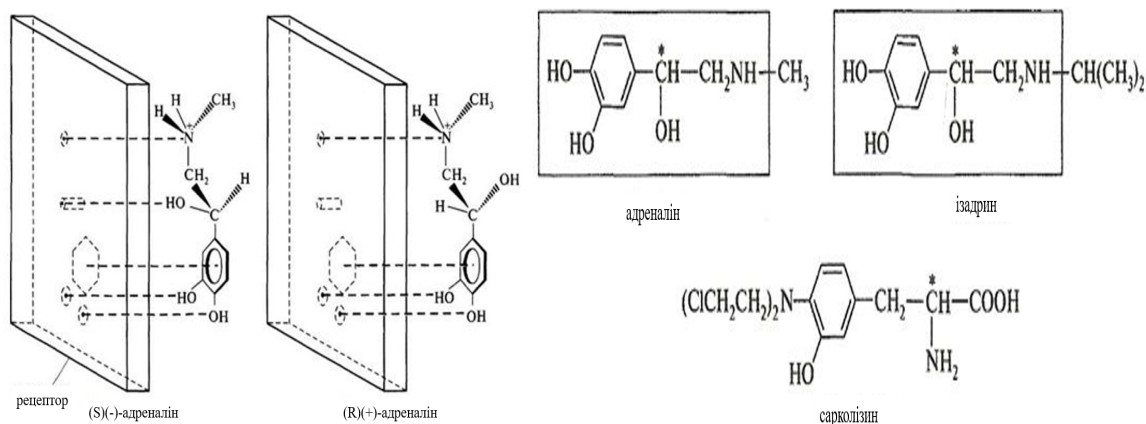


Рисунок 1

Рисунок 2

Ряд лікарських речовин, споріднених за будовою до адреналіну, мають аналогічний принцип (Рис. 2). [2]

Прикладом впливу просторової конфігурації на фізіологічну активність препарату є морфін, що відрізняється вираженою стереоселективністю. Завдяки наявності п'яти асиметричних атомів Карбону (C5, C6, C9, C13 і C14) можливе існування 32 оптичних ізомерів морфіну. Враховуючи, що в положенні (C9 - C13) створюється кільцева система, їх кількість обмежується тільки 16 оптичними ізомерами. Речовина, що міститься в природній рослинній сировині, є лівообертаючою. Правообертаючий ізомер морфіну знеболюючим ефектом не володіє. [3]

Отримання чистих лівообертаючих оптично активних сполук - одне з найбільш важливих питань при синтезі біологічно активних речовин. Ряд приладних методів аналізу застосовують для розділення рацемічних форм і виділення саме лівообертаючих оптично активних речовин (хіральна хроматографія; електрофорез).

До недавнього часу на фармацевтичному ринку спостерігається перевантаження рацемічних сумішей. Вільям Ноулз в 1968 році створив на основі перехідних металів хіральні каталізатори, що дозволяють в реакції гідрогенування отримувати молекули заданої хіральності. Одна молекула каталізатора дає мільйони молекул потрібного енантіомера. На основі цього методу вдалося розробити промисловий процес виробництва препарату L-DOPA - ліків від хвороби Паркінсона.

Удосконалена форма каталізатора (Рьодзі Нойорі, 2001) дозволила налагодити виробництво деяких антибіотиків і ароматизаторів.

Відкриття Баррі Шарплессом каталізаторів для реакцій окиснення, дозволяє значно знизити дозу і ризик побічних ефектів будь-якого фармацевтичного препарату.

Знаючи природу біологічно активної речовини, можна передбачити фармакологічну дію та побічні ефекти майбутнього препарату.

Вивчення конформаційних особливостей оптично активних субстанцій за допомогою точних методів складає важливу частину сучасних досліджень: на стадії розробки лікарських засобів необхідно враховувати терапевтичну активність, токсичність, метаболізм, фармакодинаміку і фармакокінетику індивідуальних стереоізомерів. Отже, аналіз фармакокінетичних особливостей окремих ізомерів – шлях до удосконалення лікарських засобів.

1. Patil P.A., Kothekar M.A. Development of safer molecules through chirality // Ind. J. Med. Sci. – 2006. – Vol. 60. – P. 427-437.

2. «Оптические изомеры в фармацевтике.» *Научно-популярный журнал "Разработка и регистрация лекарственных средств"*, февраль 2015: выпуск № 10.

3. Williams K., Lee E. // Drugs. 1985. Vol. 30. P. 333–354.

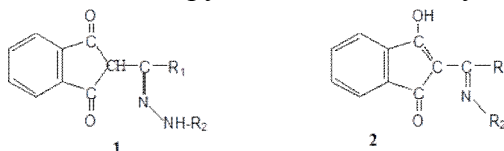
НОВІ ПОХІДНІ 1,3-ІНДАНДІОНУ ТА ЇХ АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ.

Листван К.В.¹, Андрійчук О.В.², Листван В.В.², Матвієнко О.В.²

¹Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України, lystvan@icbge.org.ua

²Житомирський державний університет імені Івана Франка, lystvan@ukr.net

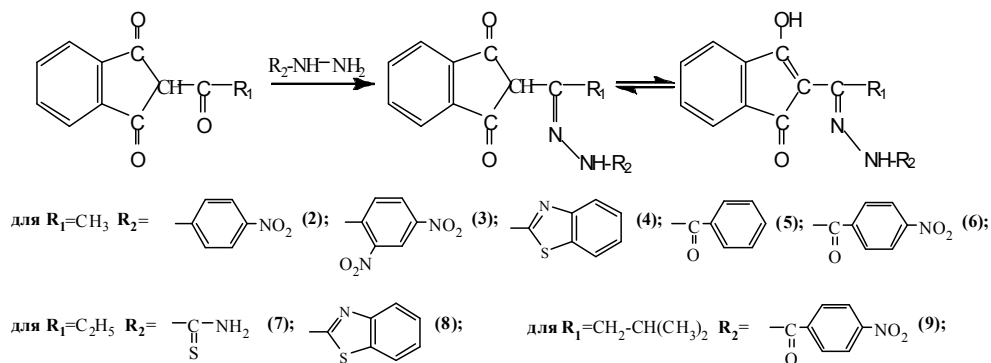
Висока і різнобічна фізіологічна активність заміщених похідних 1,3-індандіону вже протягом кількох десятиліть привертає до них увагу дослідників. Зокрема, деякі з них запатентовані як протизапальні, протипухлинні, спазмолітичні препарати тощо. Вагоме місце серед даної групи сполук посідають, зокрема, 2-ацил- та 2-аройл-1,3-індандіони. Завдяки наявності досить активної кетонної групи вони легко вступають в реакцію, зокрема, з



гідразинами, утворюючи відповідні гідразони (1). Взаємодія з первинними амінами хоча і відбувається важче і вимагає тривалого нагрівання, однак дозволяє отримувати відповідні іміни (2), розширюючи спектр похідних зі зв'язком C=N.

Хоча біологічній дії ацильованих похідних 1,3-індантіону присвячено чимало публікацій, їх антиоксидантна активність все ще залишається маловивченою.

Раніше ми показали [1], що семі- та, особливо, тіосемікарбазони – похідні 2-ацил-1,3-індантіонів виявляють значну антиоксидантну активність, співставну з активністю таких відомих антиоксидантів, як, наприклад, аскорбінова кислота. Продовжуючи роботи у даному напрямку, ми синтезували низку нових гідразонів за наведеною схемою:



Антиоксидантну активність отриманих гідразонів досліджували їх взаємодією зі стабільним вільним радикалом – 2,2-дифеніл-1-пікрилгідразилом (DPPH). Здатність досліджуваної речовини зв'язувати вільні радикали визначали спектрофотометрично, за зміною інтенсивності забарвлення спиртового розчину DPPH.

Проведені дослідження показали, що деякі з отриманих речовин, зокрема, похідні 4-нітрофенілгідразину та 4-нітробензгідразиду виявляють помітну антирадикальну активність: 50%-ве інгібування забарвлення вільного радикалу (EC_{50}) досягалось при концентраціях досліджуваного гідразону у діапазоні 100 – 200 мкг/мл. Особливо значну здатність до зв'язування вільних радикалів виявили гідразони – похідні бензотіазолілгідразину, для яких концентрація EC_{50} становила кілька десятків мкг/мл.

Одержані результати є попередніми, однак вони демонструють безумовну актуальність і перспективність подальших досліджень у цьому напрямку.

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНОЇ ДІЮЧОЇ РЕЧОВИНИ В ЛІКАРСЬКІЙ ФОРМІ КАТІАЗИНУ

Нікішина Л. Є., Кустова С. П., Бойко М. О., Кравченко С. В., Матвєєва Т. В., Черняєва О. І., Свидло І. М.

Державна установа «Інститут проблем ендокринної патології ім. В. Я. Данилевського НАМН України», м. Харків, Україна, farmtechla@mail.ru

В ДУ «Інститут проблем ендокринної патології ім. В. Я. Данилевського НАМН» протягом останніх років проводяться різноманітні дослідження нової біологічно активної речовини - похідного камфornoї кислоти (катіазин), яка потребує аналітичного контролю якості [1]. Основні завдання аналітичних досліджень стосуються ідентифікації, чистоти та кількісного визначення катіазину, зокрема його субстанції та лікарських форм, що розроблені для практичного використання в медицині.

Для вивчення політерапевтичного ефекту похідного камфornoї кислоти було запропоновано розробку його лікарської форми у вигляді капсул.

Фізико-хімічними дослідженнями доведено, що катіазин являє собою дрібнодисперсний порошок з кристалами неправильної форми, характеризується повним незмочуванням та відсутністю вологосорбційних властивостей, легко розчинний в ДМФА,

розчинний в ДМСО та пропіленгліколі, мало розчинний в спиртах та поліетиленоксиді-400, дуже мало і практично не розчинний у воді та багатьох інших розчинниках, які використовуються в сучасній технології лікарських засобів. Встановлені властивості похідного камфорої кислоти у деякій мірі можуть впливати на вибір методів його аналізу [2].

Для ідентифікації та визначення кількісного вмісту (метод стандарту) основної діючої речовини – катіазину в капсулах запропоновано використовувати метод ультрафіолетової (УФ) спектроскопії. Застосування УФ-спектрів для ідентифікації вимагає наявності фармакопейного стандартного зразка (ФСЗ) препарату, для якого теж записують спектр в тих же умовах, що і для досліджуваної речовини, а потім порівнюють спектри. Доведено, що допоміжні речовини маси для наповнення капсул не заважають визначенню. Для спектрофотометрії застосовують спиртовий розчин маси для наповнення капсул, який фільтрують крізь паперовий фільтр «синя стрічка».

УФ спектр поглинання розчину, приготований у випробуванні «Кількісне визначення», в області від 210 нм до 300 нм повинен мати два максимуми за довжин хвиль (217±2) нм і (256±2) нм і мінімум за довжини хвилі (235±2) нм. УФ спектр розчину для наповнення капсул в метанолі наведено на рисунку.

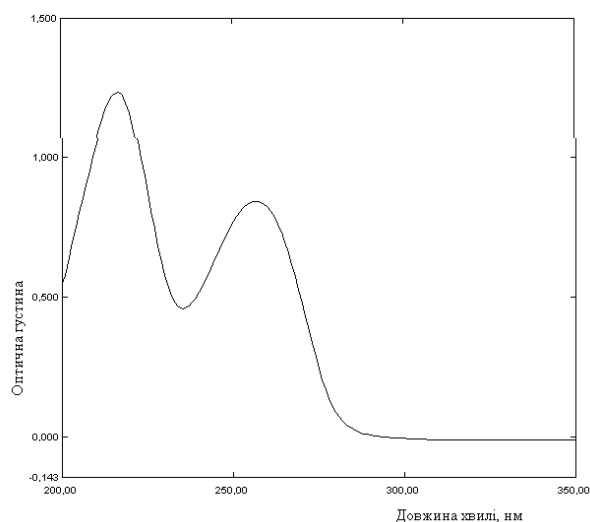


Рисунок - УФ спектр розчину для наповнення капсул в метанолі

У ході досліджень встановлено, що положення максимумів і мінімуму УФ спектру досліджуваних зразків маси для наповнення капсул відповідали їх положенню на спектрі розчину ФСЗ. Цей факт вказує на доцільність використання методу спектроскопії для ідентифікації похідного камфорої кислоти.

Для кількісного визначення основної діючої речовини оптичну густину випробовуваного розчину та розчину порівняння вимірюють за довжині хвилі 256 нм в кюветі з товщиною шару 10 мм відносно компенсаційного розчину (метанол). Вміст $C_{13}H_{20}N_2O_3S$ (X) в одній капсулі, у міліграмах, у перерахунку на середню масу капсули, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{A_1 \cdot m_0 \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot V_5 \cdot b \cdot 1000}{A_0 \cdot a \cdot V_2 \cdot V_4 \cdot V_6} = \frac{A_1 \cdot m_0 \cdot 100 \cdot 50 \cdot 1 \cdot b \cdot 1000}{A_0 \cdot a \cdot 5 \cdot 100 \cdot 50} = \frac{A_1 \cdot m_0 \cdot b \cdot 200}{A_0 \cdot a}$$

де A_1 - оптична густина випробовуваного розчину;

A_0 - оптична густина розчину порівняння;

m_0 - наважка ФСЗ похідного камфорої кислоти, г;

m_1 – наважка вмісту капсул, г;

V_1, V_3 - об'єми мірних колб для приготування випробовуваного розчину, 100 мл, 50 мл;

V_2 - об'єм піпетки для приготування випробовуваного розчину, 10 мл;
 V_4, V_6 - об'єми мірних колб для приготування розчину порівняння, 100 мл, 50 мл;
 V_5 - об'єм піпетки для приготування розчину порівняння, 1 мл;
 b – середня маса вмісту капсули, г.

Вміст $C_{18}H_{20}N_2O_3S$ (похідного камфорової кислоти) в капсулі з вмістом 10 мг має бути від 9,0 мг до 11,0 мг ($\pm 10\%$ від номінального).

Таким чином, у ході проведення дослідження було розроблено методики ідентифікації та кількісного визначення основної діючої речовини нової лікарської форми для перорального застосування на основі катіазину.

1. Пат. 38/30 А Україна, МПК 7 А 61 К 31/16; СО7С 61/06; СО7Д 277/00. 3(4,5-дигідротіазол-2-іл) амід цис-1,2,2-триметилциклопентан-1,3-дикарбонової кислоти, що стимулює сперматогенез [Текст] / Ф. Г. Яременко, І. М. Свидло, В. М. Вакула [та ін.] (UA); заявник і патентовласник Укр. НДІ фармакотерапії ендокринних захворювань. – № 2000083139; заявл. 01.06.00; опубл. 13.05.01, Бюл. № 4. – С. 159.

2. Державна Фармакопея України: в 3 т. [Текст] / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х., 2015. – 1130 с.

СВЯЗЬ СТРУКТУРА-АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЯДУ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АРИЛИДЕН-1,2-ДИГИДРО-3Н-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

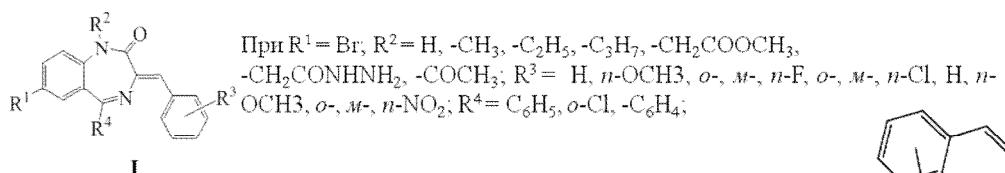
Павловский В.И., Кабанова Т.А., Халимова Е.И., Бачинский С.Ю., Андронати С.А.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

medchem_department@ukr.net

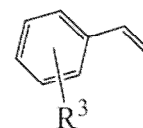
Лекарственные средства на основе 1,4-бенздиазепинов широко применяются в медицине как анксиолитические, противосудорожные и снотворные препараты. В научной литературе имеются сообщения о том, что замещенные по третьему положению производные 1,4-бенздиазепинов проявляют значительную анальгетическую активность и аффинитет к брадикининовым (B_1 и B_2) рецепторам [1,2]. С целью поиска новых высокоактивных анальгетиков осуществлен синтез ряда 3-арилиден-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов общей формулы (I):

Для всех исследованных 3-арилиден-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-онов (I) установлены показатели ED_{50} по анальгетической активности на модели «корчей», вызванных внутрибрюшинным введением раствора уксусной кислоты, на мышах. Диапазон значений показателя анальгетической активности ED_{50} исследованных соединений составляет от 0,025 до 6,600 мг/кг, что значительно превышает активность препарата сравнения диклофенак натрия (экспериментально найденный показатель ED_{50} для которого равен $10,00 \pm 1,80$ мг/кг).



При $R^1 = Br$; $R^2 = H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -CH_2COOCH_3, -CH_2CONHNH_2, -COCH_3$; $R^3 = H, n-OCH_3, o-, m-, n-F, o-, m-, n-Cl, H, n-OCH_3, o-, m-, n-NO_2$; $R^4 = C_6H_5, o-Cl, -C_6H_4$;

При $R^1 = H$; $R^2 = H$; $R^3 = H, p-Br, o-, m-, n-Cl$; $R^4 =$



Установлено, что исходный 7-бром-5-фенил-1,2-дигидро-3Н-1,4-бенздиазепин-2-он обладает невысокой анальгетической активностью. Введение бензилиденового фрагмента приводит к незначительному повышению активности. В случае арилиденов происходит

значительное увеличение анальгетической активности, которая зависит от природы и положения заместителя в бензилиденовом фрагменте.

Следует отметить влияние положения заместителя (*o*-, *m*-, *p* -) в арилиденовом фрагменте на показатели ED₅₀ по анальгетической активности. Наиболее высокий анальгетический эффект наблюдался для производных с заместителем в *мета*- положении.

При введении заместителя в первое положение бенздиазепинового кольца анальгетическая активность возрастает более чем в 6 раз по сравнению с не замещенными аналогами.

Для наиболее активных производных проведены дополнительные исследования в формалиновом тесте на мышах, на модели каррагинанового отека лапки крысы, а также исследована острая токсичность на мышах. Найдены показатели противовоспалительной активности, которые значительно превышают таковые для диклофенак-натрия.

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшей разработки 3-замещенных производных в плане поиска соединений с анальгетической активностью для создания высокоэффективных обезболивающих средств.

1. Dziadulewicz E.K., Brown M.C., Dunstan A.R. et al. The design of non-peptide human bradykinin B₂ antagonists employing the benzodiazepine peptidomimetic scaffold // Bioorg. Med. Chem. Lett.-1999.-Vol.9.- P.463-468.

2. Wood M.R., Kim J.J., Han V. et al. Benzodiazepines as Potent and Selective Bradykinin B₁ Antagonists // J. Med. Chem. -2003.-Vol. 46, № 10.- P.1803-1806.

РОЗРОБКА ІНГІБІТОРІВ АКВАПОРИНУ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Пархомчук С.М.¹, Колісник Т.², Святенко Л.К.²

¹Київський кооперативний інститут економіки і права

²Донецький національний медичний університет, lksv@online.ua

Швидкий розвиток комп'ютерних програм, збільшення потужності комп'ютерів призвели до можливості моделювати структуру і властивості різноманітних сполук, моделювати роботу біологічних систем і біохімічні процеси, з'ясовувати молекулярні механізми дії лікарських препаратів, виконувати пошук потенційно біологічно активних речовин з наперед заданими властивостями.

Під час пошуку лікарських речовин для лікування певної хвороби важливо з'ясувати зв'язок даного захворювання з білком (як правило, рецептором або ферментом), який приймає участь у виникненні даної хвороби. А потім, в залежності від необхідності пригнітити чи активувати дію даного білка, відбувається пошук речовин активаторів чи інгібіторів.

Комп'ютерне моделювання дозволяє оптимізувати доклінічну стадію пошуку потенційно біологічно активних речовин шляхом створення величезної кількості модельних структур і розрахунку їх спорідненості до певного білка за допомогою підходу, названого молекулярним докінгом. Саме цей метод був застосований нами для пошуку потенційних інгібіторів білка аквапорину 1 людини.

Аквапорин – трансмембранний білок, який являє собою водний канал, знайдений у багатьох тканинах і потенційно залучений в кілька людських патологій. Відповідно до своєї ролі і локалізації у організмі, аквапорини поділяються на кілька груп. Вони мають важливе значення для підтримки гомеостазу і забезпечують рух води та інших розчинних речовин через мембранний бар'єр.

Аквапорин 1 (AQP1) знайдено у червоних кров'яних тільцях, легенях, нирках, мозку, очному яблуку. Аналіз літератури показав залучення AQP1 у перебіг таких захворювань, як глаукома, набряк головного мозку і деяких видів онкозахворювань, а також успішне застосування інгібіторів AQP1 для лікування даних хвороб [1]. Але відомі на сьогоднішній

день інгібітори AQP1 досі не є специфічними, мають низьку активність, а деякі є токсичними. Тож актуальним є питання пошуку нових більш ефективних інгібіторів даного білка, які в подальшому зможуть стати лікарськими засобами при лікуванні глаукоми, набряку головного мозку і деяких видів онкозахворювань.

Нами проведено молекулярний докінг AQP1 з відомими інгібіторами і з модельними сполуками у програмі AutoDock Vina [2]. Для проведення докінгу структура AQP1 була взята з PDB data bank (1J4N). Структури модельних сполук утворено шляхом модифікації структур інгібіторів у програмі PCModel.

Шляхом порівняння розрахованих енергій зв'язування з AQP1 модельних сполук і відомих інгібіторів відібрано модельні структури, які мають більшу спорідненість до даного білка, ніж інгібітори. Аналіз їх комплексів показав утворення більшої кількості зв'язків між змодельованими структурами і амінокислотними залишками білка.

Для перевірки найбільш активних модельних сполук вимогам правила Ліпінського були розраховані такі характеристики даних структур, як відносна молекулярна маса, коефіцієнт розподілу, кількість акцепторів і донорів протону. Модельні структури не показали жодного відхилення від даного правила. Тож можуть бути запропоновані для подальшого дослідження як потенційні лікарські засоби в терапії глаукоми, набряку головного мозку і деяких видів онкозахворювань.

1. *Esteva-Font C., Jin B.-J., Lee S., Phuan P.-W., Anderson M.O., Verkman A.S.* Experimental evaluation of proposed small-molecule inhibitors of water channel aquaporin-1 // *Mol. Pharmacol.* – 2016. – 89. – P. 686–693.

2. *Trott O., Olson A.J.* AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading // *Journal of Computational Chemistry.* – 2010. – 31. – P. 455–461.

СИНТЕЗ НОВИХ БІСАМІДИНОГІДРАЗОНІВ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ АНТИФУРИНОВОЇ АКТИВНОСТІ

Семироз А.В.¹, Осадчук Т.В.¹, Шибишин О.В.¹, Кібіреєв В.К.^{1,2}

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, osadchuk@bpci.kiev.ua

²Інститут біохімії ім. О.В.Палладіна НАН України, Київ

Фури́н є кальцій-залежною сериновою протеїназою, яка належить до родини так званих пропротеїнконвертаз (ПК). Цей ензим здійснює обмежений протеоліз первісно синтезованих неактивних прекурсорів протеїнів (пропротеїнів) і перетворює їх у біологічно активні продукти такі, як гормони, фактори росту, ензими, фактори згортання крові, рецептори, іонні канали, адгезивні молекули і таке інше [1]. Поруч з нормальними біологічними функціями фурин здатен ініціювати низку патологічних та деструктивних процесів: вірусні та бактерійні інфекції, рак і метастазування, нейродегенеративні порушення, діабет, атеросклероз та інше [1,2]. Тому його (і ПК взагалі) розглядають як перспективну мішень для таргетної терапії і синтезу відповідних інгібіторів в якості новітніх лікарських засобів.

У своїх субстратах фурин пізнає сайт поліпептидного ланцюга, збагачений на залишки Arg та Lys, які містять позитивно заряджені бокові групи. Тому в молекули синтетичних інгібіторів ензиму включають позитивно заряджені міметики гуанидинової групи: амідинові, амідиногідразонові або амінометилбензамідинові та інші угруповання [3,4]. Раніше в якості інгібіторів фурину були досліджені похідні, які містили у своїй структурі амідиногідразовані групи [5,6].

Метою даного дослідження є синтез і вивчення антифуринової активності ряду бісамідиногідразонів, бензольні кільця яких з'єднано пропокси-угрупованням.

У результаті конденсації гідроксибензальдегідів(**1a-1c**) з 1,3-дибромпропаном одержані бісальдегіди (**2a-2c**), які після обробки аміногуанідином легко перетворюються у відповідні бісамідиногідрозони (**3a-3c**) (Схеми).

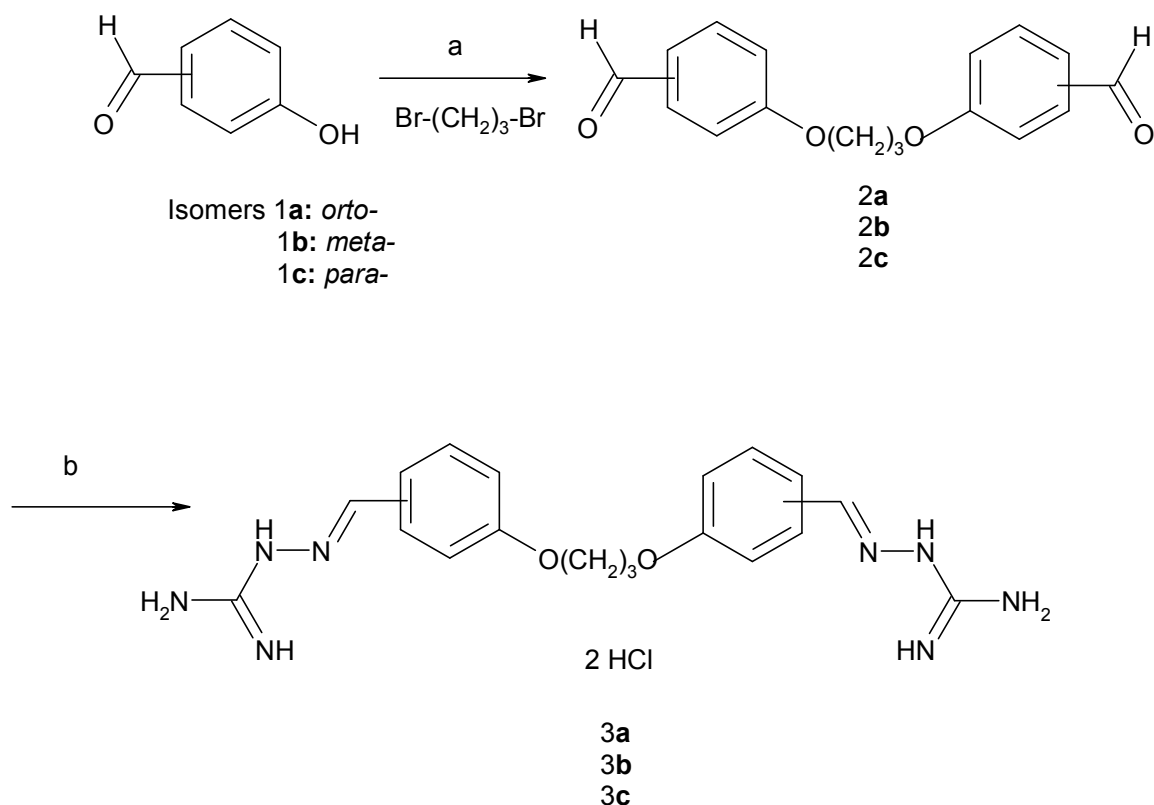


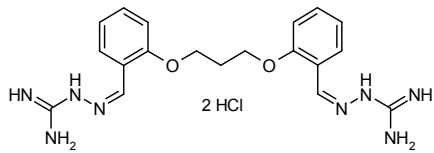
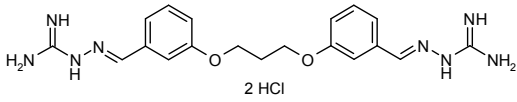
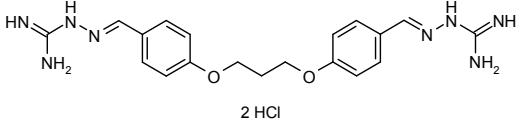
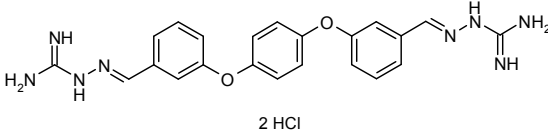
Схема. Синтез бісамідиногідрозонів: а) кип'ятіння 18 годин гідроксибензальдегідів **1a-1c** та 1,3-дибромпропану з K_2CO_3 у ацетоні; б) кип'ятіння 4 годин діальдегідів **2a-2c** та хлоргідрату аміногуанідину в етанолі.

Як показав інгібіторний аналіз, досліджувані сполуки виявилися інактиваторами фурину із значеннями констант інгібування на мікромолярному рівні (Таблиця). Одержані дані свідчить про те, що лінкер, який містить бензольне кільце (сполука **4**, $K_i = 0,74$ мкМ), обумовлює зростання спорідненості до фурину у 2,3 рази порівняно з відповідним пропоксипохідним (**3b**). На величину антифуринової активності також впливає положення амідиногідразонових груп в ароматичних циклах відносно лінкера. Серед синтезованих сполук найактивнішим інгібітором виявилось похідне, що містить позитивно заряджену групу у *мета*-положенні відносно лінкера (сполука **3b**). У порівнянні з ним антифуринова активність *орто*- і *пара*-заміщених ізомерів (**3a** і **3c**) знижена приблизно у 1,6 рази.

За попередніми даними досліджені бісамідиногідрозони інактивують фурин за механізмом змішаного інгібування, тоді як *орто*-ізомер (сполука **3a**) виявляється неконкурентним інгібітором, що є досить цікавим, оскільки низькомолекулярні неконкурентні інгібітори фурину зустрічаються у літературі досить рідко.

Вважається, що основна маса синтетичних сполук є конкурентними інгібіторами фурину.

Таблиця. Антифуриновий ефект синтезованих бісамідиногідрозонів.

№ сполук и	Хімічна будова сполук	K_i , мкМ	Механізм інгібування
3a	 2 HCl	$2,86 \pm 0,76$	Неконкурентний
3b	 2 HCl	$1,70 \pm 0,51$	Змішаний
3c	 2 HCl	$2,69 \pm 0,61$	Змішаний
4*	 2 HCl	$0,74 \pm 0,08$	Змішаний

*Примітка: Дані про сполуку 4 взято з роботи [7] для порівняння.

1. Thomas G. Furin at the cutting edge: from protein traffic to embryogenesis and diseases // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. – 2002. – 3, №10. – P. 753–766.
2. Seigah N.G. The proprotein convertases, 20 years later // Methods Mol. Biol. – 2011. – 768. – P. 23-57.
3. Osadchuk T.V., Shybyryn O.V., Kibirev V.K. Chemical structure and properties of low-molecular furin inhibitors // Ukr. Biochem. J. – 2016. – 88, №6. – P. 5-25.
4. De U.C., Mishra P., Pal P.R., Dinda B., Basak A. Non-peptide inhibitors of proprotein convertases subtilisin kexins (PCSKs). An overall review of existing and new data // Colloquium series on protein and cancer. – 2012. – 1, №3. – P. 1-76.
5. Sielaff F., Than M.E., Bevec D., Lindberg I., Steinmetzer T. New furin inhibitors based on weakly basic amidinohydrazones // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – 21, №2. – P. 836-840.
6. Кубирев В. К., Осадчук Т. В., Козаченко А. П., Вадзюк О. Б., Броварец В. С. Непептидные ингибиторы фурина на основе амидиногидразонов диарилальдегидов // Укр. біохім. ж. – 2013. – 85, №1. – С. 22-32.
7. Kibirev V. K., Osadchuk T. V., Kozachenko O. P., Kholodovych V., Fedoryak O. D., Brovarets V. S. Synthesis, biological evaluation and docking of novel bisamidinohydrazones as non-peptide inhibitors of furin // Ukr. Biochem. J. – 2015. – 87, №1. – P. 55-63.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

SYNTHESIS OF 4-ALKYL-1H-PYRAZOLE AND DERIVATIVES

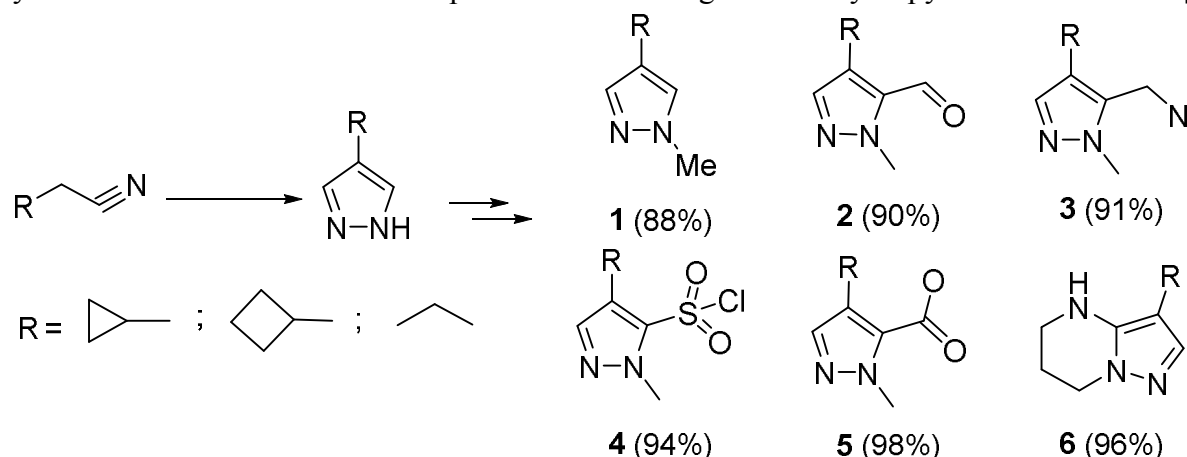
Nenkam F.W.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

nwulfried@gmail.com

Pyrazoles are key building blocks in both synthetic and medicinal chemistry. Due to their wide spectrum of biological activities [1] they present as pharmacophoric moieties in a number of biological compounds and in several drugs. Known literature methods for the synthesis of pyrazoles are multistage and are characterized by low yields (less than 10%) [2]. An interest to the chemistry of pyrazole derivatives has prompted us to develop a general preparative approach to various substituted pyrazoles

The new reaction of represents an efficient approach leading to stable derivatives and allow to study the influence of the substitution pattern on the biological activity of pyrazole derivatives. [3].



All new substances (**1-6**) were isolated preparative and fully characterized using combination of NMR and chromatography technics. These compounds are multipurpose building blocks, which can also be used for further studies.

1. Schröter H.B., Neumann D., Katritzky A.R., Swinbourne F.J. Tetrahedron Lett. 1996, 22, 2895-2897.
2. Reichardt C.A., Ferwanah R., Prejlerund W.K., Yun Y. J. Liebigs Ann. 1984, 649.
3. Shan G., Liu P., Rao Y., Jr. J. Org. Lett. 2011, 13, 1746-1749.

SUPRAMOLECULAR ASSOCIATES OF CYANINE DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS: EFFECT OF THE ADDITION OF POLAR SOLVENTS

Shapovalov S. A.

V. N. Karazin Kharkiv National University, serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Earlier [1], using the results of spectrophotometric measurements and quantum chemical calculations, we have been considered the cation-anionic interactions resulting in the formation of stoichiometric associates of single- (HAN^-) and double-charged (AN^{2-}) anions of phenol red (PR) with pinacyanol (PNC) cation (Ct^+). This report considers in more detail the interaction of the anions of *o*-cresolsulfonephthalein (CS) with cation PNC^+ and effect of the addition of polar solvents (propan-2-one, methylsulfinylmethane) on associates.

The interpretation of the spectral changes in the framework of the equilibrium approach, which considers cation-anionic interactions in terms of the law of acting masses, implies the fulfilment of the main law of light absorption by the protolytic forms of the dyes. An analysis of changes in the electronic absorption spectra of mixtures of Ct^+ with HAN^- and AN^{2-} with suggests that the spectral bands are not additive: the absorption intensity of a mixture of interacting counterions is systematically lower than the total light absorption of individual ions of the dyes.

Semiempirical calculations (AM1 and PM3 methods) cannot take into account several interactions (for example, hydrophobic interactions). Nevertheless, in spite of systematically lower values of ΔH°_f calculated by two methods, approximately the same run of changing ΔH°_f is observed (approximated values, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, are given in parentheses, AM1/PM3) as in the case of K_{as} values, for associates: $\text{PNC}^+\cdot\text{CS}^-$ (261/104) < $\text{PNC}^+\cdot\text{PR}^-$ (344/134) and $(\text{PNC}^+)_2\cdot\text{CS}^{2-}$ (908/630) < $(\text{PNC}^+)_2\cdot\text{PR}^{2-}$ (979/688). Hence, the values of K_{as} and ΔH°_f in the series of the structurally similar associates change in parallel. This conclusion agrees with the data obtained for a number of heterogeneous associates of brominated sulfonephthalein dyes [2].

The methods make it possible to determine the probable structure of the associate (see Fig. 1).

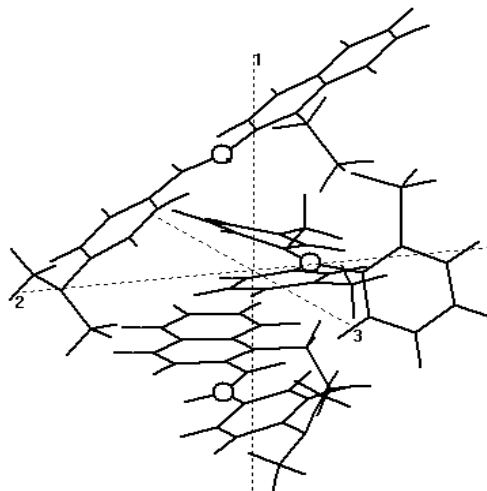


Fig. 1 The optimized structure of the $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAN}^{2-}$ associate. The distance between the marked atom of Ct^+ (in the center) and atoms of HAN^{2-} is 4.4 Å (upper) and 4.8 Å (bottom).

These associates are destroyed by the action of additives of polar solvents. Upon the introduction of solvent additives to solution, the spectral shifts begin to appear (see Fig. 2).

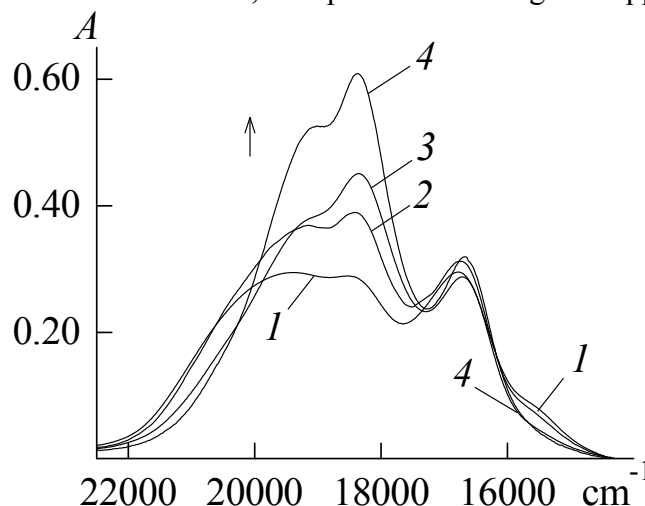


Fig. 2. Change in light absorption of $(\text{Ct}^+)_2\cdot\text{HAN}^{2-}$ associate (concentration of dyes: $4.9\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) upon the increasing additives of propan-2-one (2–4). pH 9.2.

In all cases, such as propan-2-one, methylsulfinylmethane, both dyes restore the original contours of intrinsic absorption bands. Similar effects have earlier been observed for associates of sulfonephthaleins, hydroxyxanthenes, rhodamines, and other dyes [3]. However, the amounts of additives that cause such spectral changes differ from each other.

Terms of spectral changes have to experiment to find out later. Such effects can find application in the search for new efficient methods for the quantitative determination of small amounts of organic solvents in water. The peculiarity of such methods is the high sensitivity of the

analyte determination under the condition of a successful choice of the equilibrium (K_{as} values) and spectral characteristics of the associate.

1. *Shapovalov S.A., Kiseleva Ya.S.* The Association of Cyanine Dye Cations with Phenol Red Anions in Aqueous Solutions // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 82, № 6. – P. 972–977.
2. *Shapovalov S.A., Kiseleva Ya.S.* Heteroassociation of the Bromine-containing Anions of Sulfonephthaleins in Aqueous Solution // Russ. Chem. Bull. – 2010. – Vol. 59, № 7. – P. 1317–1326.
3. *Shapovalov S.A.* The Association Processes of Protolytic Forms of Dyes in Solutions. Dissimilar Association : monograph. – Kharkiv, 2014. – 250 p.

РЕАКЦІЯ ІНДОЛУ З ОЗОНОМ В РОЗЧИНІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Андреев П.Ю., Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В.

Даля, panyaa1979@gmail.com

У роботах [1-4] докладно розглянуто реакції електрофільного заміщення та окиснення [1-5] сполук індолу (I), однак спостерігається брак робіт з дослідження реакції (I) з таким електрофільним окислювачем як озон. Нами вивчена реакція індолу з озоном у розчині оцтової кислоти. Озоноліз індолу (I) розглянуто в роботах [6, 7]. Показано, що при озонуванні індолу та його похідних в хлороформі перебігає реакція з розривом С – С зв'язку гетероциклу та поглинається 1 – 1,6 моль озону на моль гетарену. У випадку озонолізу незаміщеного (I) при поглинанні 1 моль озону основним продуктом реакції є 2-амінобензальдегід.

Раніше, при дослідженні реакції піролу (II) з озоном у оцтовій кислоті [8] в якості первинних продуктів нами було виявлено гідропероксидпероксид лінійної будови. Експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{екс}}$ близько 2 моль на моль гетарену. Ефективна константа швидкості реакції озонолізу $k_{\text{еф}} = 1.8 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Нами показано, що при окисненні (I) озоном у розчині оцтової кислоти при 290 К на першій стадії перебігає швидка електрофільна атака озону по подвійному зв'язку (2-3) гетероцикла з поглинанням 1 молю озону на моль субстрату та утворенням озоніду (V), який надалі трансформується з деструкцією гетероциклу за схемою 1.

Озон в реакції з (I) проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ними подвійному зв'язку (2-3) гетеро кільця з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи, що відповідає даним робіт [9, 10], в яких показано, що озон, як специфічний агент подвійного зв'язку, атакує зв'язок ароматичної системи, який володіє найменшою енергією локалізації.

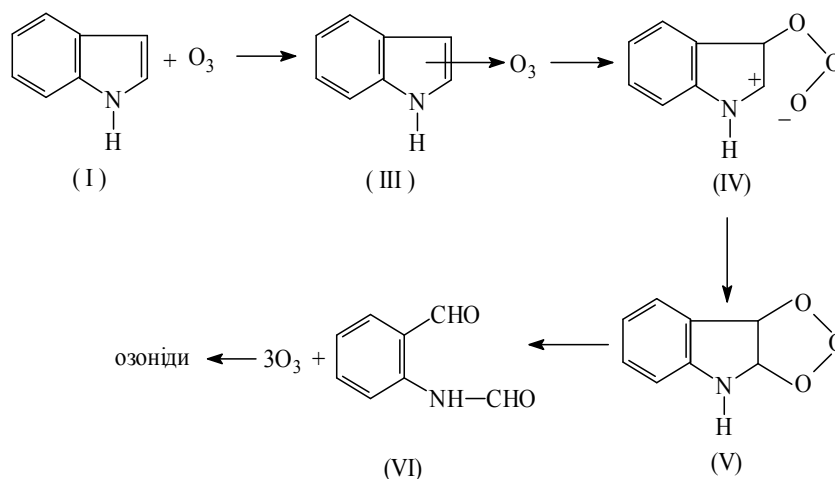


Схема 1

Виходячи з вищевикладеного можна припустити, що взаємодія озону з (I) може бути представлено у вигляді схеми 1, згідно з якою реакція перебігає, відповідно з класичним механізмом, що включає стадію утворення π -комплексу (III), далі відбувається первинна атака озону по незаміщеному атому карбону у β -положенні з утворенням σ -комплексу (IV), який переходить у озонід (V). Отриманий озонід (V) з розкриттям циклу трансформується у дікарбонільну сполуку (VI).

З моменту, коли в реакційній системі майже відсутній вихідний (I), швидкість витрачання озону дещо знижується. Відбувається атака озону на π -електронну систему карбоциклічного арену (VI). Поглинається ще близько 3 моль озону на моль субстрату з утворенням триозоніду і подальшим руйнуванням ароматичного циклу і утворенням пероксидних сполук, які вірогідно є тримерами лінійної будови з однією кінцевою гідропероксидною групою.

Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (тривалість 1 година), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевій гідропероксидній групі, а протягом другої, повільної (протягом 24 годин) - ще двох. Відповідно з літературними даними [11] легше вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні групи, значно важче відновлюються пероксидні групи, по своїй природі відповідні діалкилпероксидам. При лужному гідролізі пероксидних сполук, отриманих при озонолізі (I), виділяється аміак, вихід якого близький до кількісного на прореагувавший (I). Сумарний експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону $n_{\text{екс}} = 3,84$ моль на моль гетарену.

Для отримання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості реакцій (I) з озоном в середовищі льодяної оцтової кислоти при 290 К. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи початкові швидкості витрачання озону на виході з реактора в газовій фазі [12]. Поточну концентрацію озону в рідкій фазі у реакції з (I) визначали на спектрофотометрі "Spektromom-202" за допомогою безградієнтного по газовій фазі реактора типу «каталітична качка».

Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з (I) підпорядковується бімолекулярного закону (рис) і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = k_{\text{еф}} \cdot [\text{ArCH}_3]_0 \cdot [\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

де $k_{\text{еф}}$ - ефективна константа швидкості реакції озону з (I), що враховує всі види взаємодії реагентів, $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$

Встановлено що, озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення.

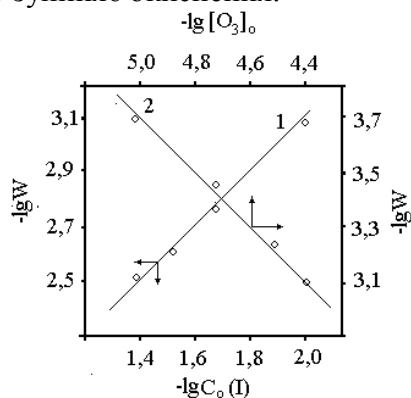


Рис. Залежність швидкості окиснення (W) від початкової концентрації індолу – 1 та O_3 – 2 у логорифмічних координатах при 290 К.

$V_{\text{O}_2} = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$, $[\text{O}_3]_0 = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3$ $[\text{ArH}]_0 = 0.01 \text{ моль}/\text{дм}^3$.

Отримані експериментальні та літературні дані свідчать, що введення в молекулу (II) конденсованого з ним бензольного ядра призводить до зниження реакційної здатності у реакції з озоном та зменшенню швидкості реакції у (I) майже на 2 порядки ($k_{\text{ef}}(\text{II}) = 1.8 \cdot 10^5$ [8], $k_{\text{ef}}(\text{I}) = 2.0 \cdot 10^3$ дм³/моль·с).

1. Л. Пакет. Основы современной химии гетероциклических соединений. – М.: Мир. – 1971. – 352 с.
2. Дж. Джоуль, Г. Смит. Основы химии гетероциклических соединений. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
3. Р. Эльдерфилд. Гетероциклические соединения. Т 3 / Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1954. – 358 с.
4. А. Катрицкий, Дж. Лаговская. Химия гетероциклических соединений. – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1963. – 288 с.
5. Sukari M. A., Vernon J. M. Oxidation of enamine esters with lead tetraacetate // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1983. - № 9. – P. 2219-2223.
6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds.// N-Y, L. Academic Press. - 1982. – 497 p.
7. Witkop B. Quebrachamine // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – N 12. – P. 3193 – 3200.
8. P.Yu. Andreev. Reaction of Ozone with Five-Membered Heteroarenes in a Liquid Phase // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85. – No. 9. – P. 1395–1398.
9. Jibben B.P., Wibaut J.P. The ozonation and the ozonolysis of furan and of some methylated furan in connection with the reactivities of the bonds in the ring system// Rec. trav. chim. – 1960 – Vol. 79. – N4. – P. 342 – 360.
10. Bailey P.S. The reaction of ozone with organic compounds. // Chem. Rev. – 1958. – Vol. 58 – N4. – P. 925-1010.
11. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. - М.: Химия.-1969.- 495с.
12. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями.- М.: Наука, 1974 - 322 с.

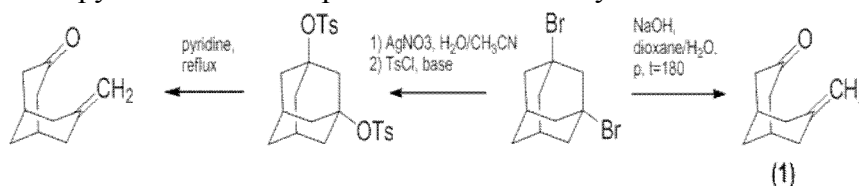
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ 3-МЕТИЛЕНБІЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОНУ-7

Буряк Д.В., Вівденко Г.К., Левандовський І.А.

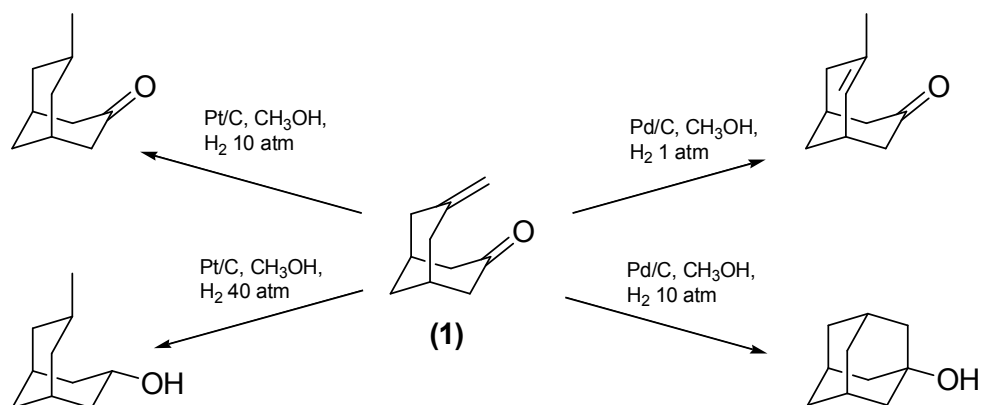
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” vivdenko1999@mail.ru buryak_dasha@mail.ru, lia@xtf.kpi.ua

Дослідження фізико-хімічних властивостей оксигеновмісних похідних адамантану та структурно пов'язаних із ними похідних біцикло[3.3.1]нонану розширюють уявлення хіміків про процеси ізомеризації, фрагментації, сольволізу та оптичної активності. Отримані знання можуть бути використанні при синтезі біологічно-активних речовин, зокрема противірусних препаратів, а також регуляторів холінореактивних систем організму.

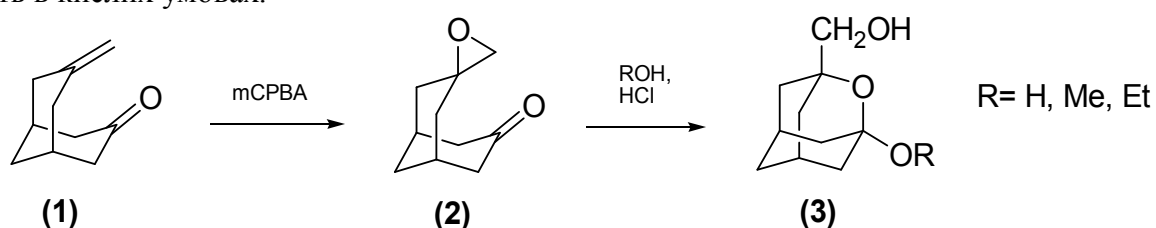
На першому етапі досліджень нами було перевірено два описані методи синтезу 3-метиленбіцикло[3.3.1]нонанону-7(1). Виявилось, що найбільш перспективним з препаративної точки зору є синтез з використанням автоклаву.



Хімічні властивості 3-метиленбіцикло[3.3.1]нонанону-7 було досліджено в реакціях каталітичного відновлення за різних умов та з використанням різних каталізаторів.



Також дією *мета*-хлорнадбензойної кислоти з 3-метилєнбіцкло[3.3.1]-нонанону-7 було синтезовано окис 3-метилєнбіцкло[3.3.1] нонанону-7 (**2**) та досліджено її реакційну здатність в кислих умовах.

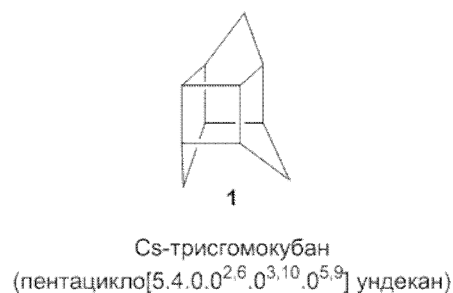


ОДЕРЖАННЯ ОКСИРАНІВ НА ОСНОВІ CS-ТРИСГОМОКУБАНА

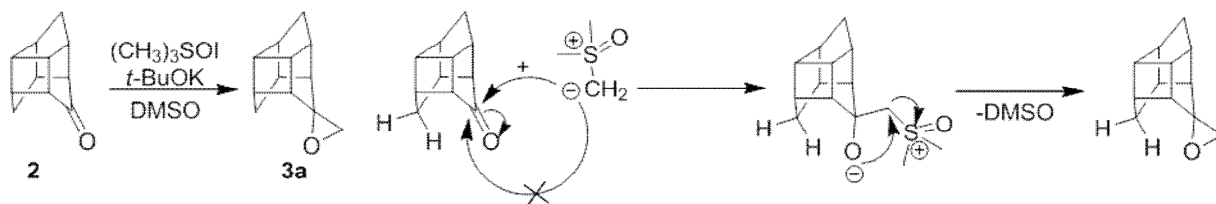
Гайдай О.В., Ковальчук І.С., Нікітіна Є.А., Носовська О.Ю., Левандовський І.А.

НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», lab123@bigmir.net

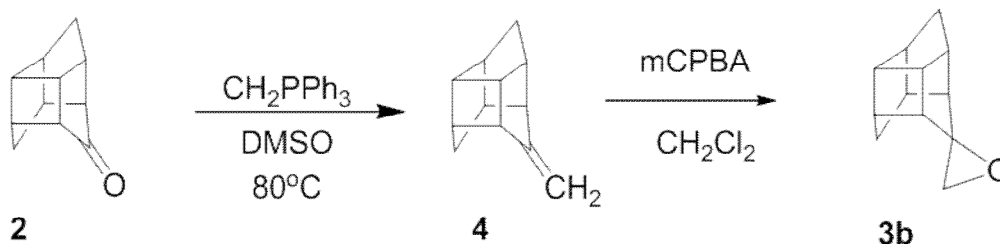
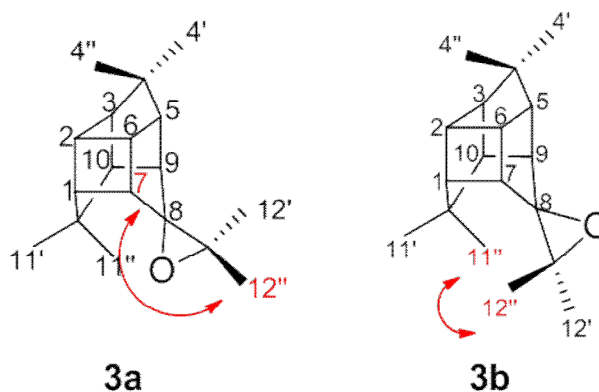
ещодавно була показана інгібуюча активність пептидів на основі C_5 -трисгомокубану (**1**) щодо ВІЛ-протеази [1,2]. Однак не зважаючи на те що цей каркасний вуглеводень – один із найбільш доступних пентациклоундеканів, перспективи використання його похідних вивчені досить мало. З метою розширення ряду похідних C_5 -трисгомокубану нами було вивчено можливості синтезу його оксиранових похідних, як високореакційних прекурсорів.



При проведенні реакції кетону **2** з диметилсульфоксоній метилідом утворюється виключно один епімер. Було припущено утворення *ендо*-ізомеру (**3a**), зважаючи на стеричний вплив супротивної метиленової групи каркасу, внаслідок чого ускладнюється атака карбонілу ілідом з внутрішньої сторони каркасу.



Враховуючи це явище було запропоновано одержати *екзо*-епоксид **3b** через епоксидування відповідного метиленового похідного:



Структура епоксидів була підтверджена 2D спектроскопією. А саме: на спектрах NOESY для *ендо*-ізомеру (**3a**) спостерігався NOE між протоном оксиранового циклу 12□□ та протоном каркасу 7, а для **3b** взаємодія 12□□ - 11□□ (Рис 4)

1. Makatini M.M., Petzold K., Sriharsha Sh.N., Soliman M.E.S., Honarparvar B., Arvidsson P.I., Sayed Y., Govender P., Maguire G.E.M., Kruger H.G., Govender T. Pentacycloundecane-based inhibitors of wild-type C-South African HIV-protease // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, – 2011. – 21, № 8. – P. 2274-2277.

2. Honarparvar B, Pawar S.A, Alves C.N., Lameira J., Maguire G.E., Silva J.R., Govender T., Kruger H.G. Pentacycloundecane lactam vs lactone norstatine type protease HIV inhibitors: binding energy calculations and DFT study. // J Biomed Sci. – 2015. – 22:15

ПРОДУКТИ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З ТОЛУЕНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Галстян Г.А., Галстян А.Г., Бондар О.Ю.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім В.

Даля, aggaalst@gmail.com

Робота спрямована на розробку перспективної технології окиснення толуену озонотоксичною сумішшю з метою селективних синтезів бензилового спирту (БС) та бензальдегіду (БА) і встановлення нових закономірностей, які доповнюють існуючі уявлення про хімію і технологію окиснення алкілбензенів озonom у рідкій фазі.

При температурі 278 К толуен в оцтовому ангідриді (ОА) досить повільно окиснюється молекулярним киснем, але швидко реагує з озonom. Після вичерпного окиснення толуену озonom (2 год) переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (92%) (рис.1,кр.2) – продукти озонолітичного руйнування бензольного кільця, і, в значно менших кількостях, продукти окиснення за метильною групою, склад і природа яких змінюються відповідно до умов реакції:

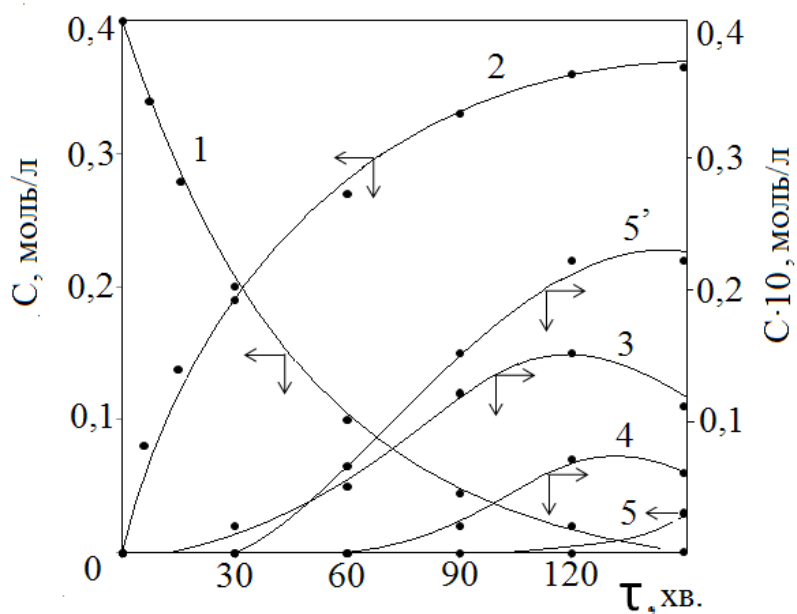


Рис.1 Кінетика окиснення толуену озonom в ОА при 278 К.

$[ArCH_3]_0 = 0,4$ моль/л; $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ моль/л; $[O_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_p = 0,01$ л; $V_r = 8,3 \cdot 10^{-3}$ л/с.

1- толуен; 2- пероксиди; 3- бензилацетат (БАЦ); 4- бензидендіацетат (БДАЦ); 5- бензойна кислота (БК); 5'- БК у відсутності H_2SO_4 .

В системі толуен – ОА – озон метильна група переважно окиснюється до карбоксильної (5,8%) (рис.1, кр 5'), на ранніх стадіях спостерігається поява БС, БА, БАЦ та БДАЦ, сумарна

концентрація яких не перевищує 10^{-3} моль/л.

У присутності каталітичних добавок сульфатної кислоти в системі утворюються БАЦ (3,8%), БДАЦ (2,2%) (рис.1, кр.3 та 4) і БА, а після 110 хв в системі починає накопичуватись БК (рис.1, кр.5). Відсутність у системі БС пов'язана з його схильністю до ацилювання: в умовах дослідів константа швидкості ацилювання на два порядки перевищує константу швидкості озонолізу БС, за рахунок чого спирт ацилюється відразу ж в момент його появи. БА, навпаки, ацилюється повільно. При ступені його перетворення до БДАЦ 34% швидкість реакцій ацилювання і деацилювання зрівнюються, в результаті чого значна частина БА знаходиться в неацильованій формі.

Наявність на кр.3 (рис.1) максимуму, а також поява БДАЦ лише після 1 год окиснення толуену свідчать про послідовність перетворення БАЦ у БДАЦ. БАЦ окиснюється повільніше толуену: ступінь його перетворення досягає 100% за 4 год, за цей період утворюються (на прореагований БАЦ) 72,5% пероксидів, 12,5% БА і 15,0% БДАЦ. БДАЦ в реакції з озonom витрачається значно повільніше ніж толуен та БАЦ. За окисненням утворюються пероксиди (52,5%) та БК (40,2%), якісними реакціями виявлене утворення карбон(IV) оксиду. Характерно, що селективність окиснення за бічним ланцюгом збільшується в ряду толуен < БАЦ < БДАЦ і складає відповідно 6,0; 27,5; 40,2%.

Продукти деструктивного окиснення бензенового кільця – пероксиди, стійкі до дії озону, представляють собою в'язку масу світло-жовтого кольору, яка розчиняється в оцтовій кислоті та її ангідриді. В ІЧ-спектрах пероксидів відсутні смуги, що характеризують ароматичне кільце, та присутні смуги, характерні для карбонільної ($1705-1730 \text{ cm}^{-1}$) та пероксидної груп ($760, 1050$ та 1300 cm^{-1}).

ОДЕРЖАННЯ ДЕЯКИХ ТЕТРАГАЛОГЕНОПОХІДНИХ АНТАНТРОНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ЯК КУБОВИХ БАРВНИКІВ

Джурка Г.Ф.

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

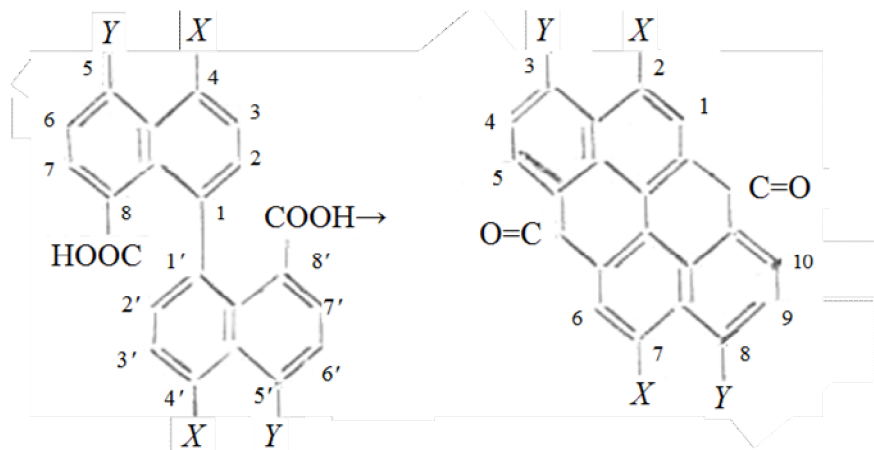
Дегідратація 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбонової кислоти за допомогою сульфатної кислоти приводить до циклізації і утворення оранжевого антантрону, що відзначається властивостями кубового барвника [1], але не має практичної цінності через слабку фарбувальну здатність. У літературі описано галогенантантрони з положенням галогену 2,7 [2, 6, 7, 9], а також 2, 4, 7, 9 [5]. Практичне значення мають дихлор- і дибромпохідні. Вони є

цінними барвниками, що рівномірно фарбують волокна в яскраві приємні кольори (з червоно-фіолетового кубу). Їх стійкість до світла – 7–8, хлору – 5, до кип'ятіння з содою – 3–4; вони мало впливають на міцність волокна при інсоляції.

У даній роботі описується одержання деяких тетрагалогенопохідних антантрону і можливість їх застосування як кубових барвників. Для цього були використані раніше одержані дигалогенопохідні нафтостирилу [4].

Синтез барвників здійснювався, виходячи з відповідних дигалогенопохідних нафтостирилу через тетрагалоген-1,1'-динафтил-8,8'-дикарбонової кислоти. Останні легко перетворюються в тетрагалогенопохідні антантрону шляхом нагрівання їх сірчанокислого розчину при 50°C протягом години.

Для експерименту брали 0,4 г моля тетрагалоген-1,1'-динафтил-8,8'-дикарбонової кислоти, розчиняли в 50 мл концентрованої сульфатної кислоти і нагрівали при 50°C протягом години. Продукт охолоджували до 10–15°C і по краплях додавали при перемішуванні 6 мл води, після чого суміш виливали в 150 мл води. Утворений тетрагалогеноантантрон відфільтровували, обробляли 5%-ним содовим розчином при нагріванні на водяній бані, фільтрували, промивали водою, сушили і кристалізували з нітробензену.



де $X=Cl(2, 7)$

$Y=Cl(3, 8)$

$Y=Br(2, 7, 8, 3)$

$Y=Y(3,8)$

Одержані сполуки досліджували спектрофотометрично в розчині *o*-ксилолу. Результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Стисла характеристика тетрагалогенопохідних антантрону

№ п/п	Назва одержаних сполук	Емпірична формула	Вихід, %	Поглинання, нм (<i>o</i> -ксилол)
1.	2,7-дихлор-3,8-дифторантантрон	$C_{22}H_6Cl_2F_2O_2$	92	467,493
2.	2, 3, 7, 8-тетрахлорантантрон	$C_{22}H_6Cl_4O_2$	94	461,488
3.	2,7-дихлор-3,8-дибромантантрон	$C_{22}H_6Cl_2Br_2O_2$	95	462,488
4.	2,7-дихлор-3,8-диіодантантрон	$C_{22}H_6Cl_2I_2O_2$	90	476,503
5.	2,7-дибром-3,8-дихлорантантрон	$C_{22}H_6Cl_2Br_2O_2$	95	469,501
6.	2, 3, 7, 8-тетрабромантантрон	$C_{22}H_6Br_4O_2$	92	464,409

Встановлено, що одержані сполуки здатні легко відновлюватися при дії відновлювача і так само легко окислюватися.

Введення другого галогену в нафтостирол помітно змінювало процес відновлення похідних антантрону та їх забарвлення. Забарвлення розчину кубу залежить від природи другого введенного галогену. Воно поглиблюється від фтор- до йодпохідних.

Швидше кубуються галогенопохідні антантрону, що містять фтор, і повільніше

йодпохідні, відновлення відбувається навпаки. Результати показано в табл. 2.

Таблиця 2

Поведінка тетрагалогенопохідних антантронів у процесі фарбування

№ п/п	Назва сполук	Забарвлення розчину кубу	Час кубування, хв.	Час окислення, хв.
1.	2,7-дихлор-3,8-дифторантантрон	фіолетово-синє	4–5	18–22
2.	2, 3, 7, 8-тетрахлорантантрон	синьо-фіолетове	5–6	10–12
3.	2,7-дихлор-3,8-дибромантантрон	синє	7–8	9–10
4.	2,7-дихлор-3,8-діодантантрон	темно-синє	19–21	4–5
5.	2, 3, 7, 8-тетрабромантантрон	синє	7–8	9–10
6.	2,7-дибром-3,8-дихлорантантрон	яскраво-синє	6–8	7–8

У зв'язку з тим, що одержані сполуки легко відновлюються і окислюються, треба було перевірити можливість їх застосування як кубових барвників для целюлозних і гідратцелюлозних волокон.

Волокна фарбували за відомою методикою [8]. Для експерименту брали 0,1 г тетрагалогенопохідного антантронів, зтирали з 3–4 краплями тристаноламіну, додавали 1 мл 10%-ного розчину NaOH і невеликими порціями вносили 0,1 г гідросульфиту натрію, підігрівачи до 60°C. Концентрований розчин розбавляли 50 мл води, що містила незначну кількість гідросульфиту і їдкою натру. Обережно перемішавши, суміш залишали на 5–7 хвилин. Відновлений розчин (куб) мусить бути прозорим. В одержаний розчин вміщували 2 г віскози, заздалегідь замоченої у теплій воді. Фарбували протягом години при 60–65°C. Після остигання забарвлений зразок віджимали, окислювали на повітрі, а потім доокислювали у воді. Далі його омилували і промивали водою. Всі одержані барвники фарбували зразки в межах оранжевих і червоно-оранжевих кольорів.

Досліджувалися також колористичні властивості одержаних барвників і стійкість фарб до різних фізико-хімічних впливів. Забарвлені зразки випробовувалися разом з шерстю і незабарвленою віскозою.

Випробовування проводилися за діючою методикою [3]. Результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати колористичних випробувань одержаних барвників

№ зразків	Назва барвників	Стійкість фарб до впливу			
		заварювання	«поту»	мильного розчину	валяння лужного
1	2, 3, 7, 8-тетрахлорантантрон	4/5/4	5/5/5	4/5/5	5/5/5
2	2,7-дихлор-3,8-дибромантантрон	4/5/4	4/5/5	5/5/5	5/5/5
3	2, 3, 7, 8-тетрабромантантрон	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
4	2,7-дихлор-3,8-діодантантрон	4/5/4	5/5/5	5/5/5	5/5/5
5	2,7-дибром-3,8-дихлорантантрон	4/5/4	5/5/5	4/5/4	5/5/5

1. Встановлено, що з тетрагалоген-1,1' динафтил-8,8'-дикарбонових кислот можна одержати сполуки типу кубових барвників.

2. Швидкість відновлення (утворення кубу) залежить від природи другого введенного галогену в антантрон.

3. Забарвлення зразків залежить також від природи галогену. Воно поглиблюється від фтор- до йодпохідних антантронів.

4. Найкращими колористичними властивостями відзначаються 2,3,7,8-тетрабром-, -2,7-дихлор-3,8-дибром-, -2,7-дибром-3,8-дихлорантронів (див. табл. 3).

5. Одержані сполуки можна використати для фарбування віскозного волокна з високою стійкістю до різних фізико-хімічних впливів.

1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. – Л., 1954.
2. Герм. пат. 495367; Frdl., 16, (1414), 1931.
3. ГОСТ 9733–61. Красители, методы испытаний устойчивости окрасок на тканях, трикотаже, пряже и волокне к физико-химическим воздействиям. – М., 1961.
4. Джурка Г.Ф. Дигалогенпроизводные нафтостирола / П.И. Михайленко, А.П. Каришин // Вестник ХПИ «Химия и химическая технология органических веществ», 1975, №104, выпуск 7. – С.56–59.
5. Джурка Г.Ф. Про можливість використання деяких тетрагалогенопохідних антантрону як кубових барвників / П.І. Михайленко, А.П. Каришин // Вісник Харківського політехнічного інституту, №60, Хімія і хімічна технологія органічних речовин, випуск 4, 1971. – С.30–34.
6. Каришин А.П., Кустол Д.М. ЖОХ, 31 (1961), 1955.
7. Плакидин В.Л., Богуславская И.Л. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 5, №5, 597 (1960).
8. Садов Ф.И., Соколова Н.М., Шиканова А.И., Корчагин М.В., Калинина К.Г. Лабораторный практикум по курсу химическая технология волокнистых материалов. – М., Гизлегпром, 1955.
9. Corbellini A., Barbaro L., Chim ind Appl., 15, 335 (1933).

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ АМІНО- β -КЕТОЄНОЛІВ

Довбій Я.М.¹, Черній В.Я.¹, Третьякова І.М.¹, Коробко С.В.¹, Ковальська В.Б.²,
Лосицький М.Ю.², Черній С.В.², Горський А.В.³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії Національної академії наук України,
mitya@ionc.kar.net

²Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України

³Інститут фізичної хімії Польської академії наук

β -кетоенольні сполуки, зокрема, «класичні» β -дикетони, відомі досить давно та використовуються в найрізноманітніших областях науки та техніки, наприклад, для створення фармацевтичних препаратів, розділення іонів металів, у нанотехнологіях для створення тонких оксидних плівок металів, сенсорів, діодів тощо. Проте β -кетоеноли, що містять різноманітні функціональні замісники, наприклад, донорні, акцепторні, хромофорні фрагменти, практично не досліджувались. Крім того, такі системи здатні до утворення стійких металокомплексів, що значно розширює потенціал їх застосування. На сьогодні відома незначна кількість таких речовин, а методи їх синтезу розроблено не достатньо.

Нещодавно нами було встановлено, що аміно- β -кетоенольні сполуки, отримані шляхом розмикання піранового циклу конденсованих похідних дегідрацетової кислоти з коричним альдегідом різноманітними алкіламінами, можуть бути використані як флуоресцентні зонди для детекції амілоїдних агрегатів білків [1]. Зважаючи на це, синтез, дослідження будови та властивостей подібних речовин є актуальною задачею при створенні тестових систем для аналізу біологічних об'єктів.

Метою даної роботи була розробка методів синтезу аміно- β -кетоенольних сполук з варіюванням алкіламінозамісників та замісників у ароматичному ядрі. Для цього на першій стадії було отримано широкий ряд конденсованих за реакцією Кневенагеля похідних дегідрацетової кислоти (Рис. 1).

На другій стадії, при їх взаємодії з алкіламінами, була проведена реакція розмикання піранового циклу з утворенням аміно- β -кетоенольних сполук (Рис. 2).

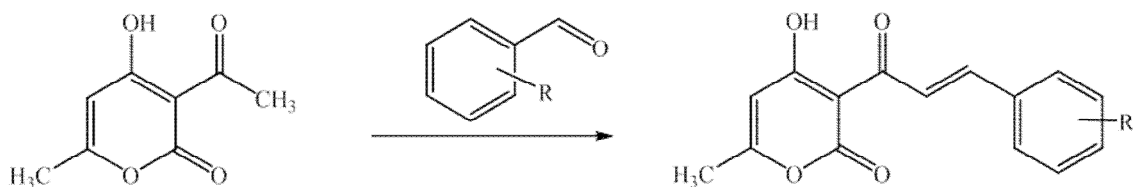


Рис. 1. Схема синтезу конденсованих похідних дегідрацетової кислоти.

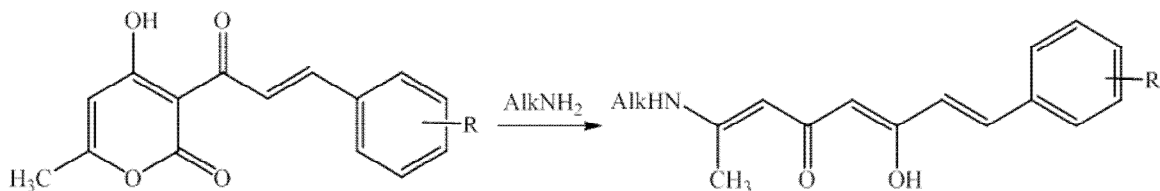


Рис. 2. Реакція розмикання піранового циклу конденсованих похідних дегідрацетової кислоти при взаємодії з алкіламінами.

Встановлено залежність перебігу даної реакції від будови аліфатичного аміну. Так, при взаємодії конденсованих похідних дегідрацетової кислоти з третбутиламіном реакція зупиняється на стадії утворення третбутиламінової солі похідних дегідрацетової кислоти, розмикання піранового циклу не відбувається. Менш стерично ускладнені аміни утворюють кінцеві продукти з виходами близько 60%. Будову всіх одержаних сполук встановлено методами ІЧ, ЯМР та хромато-маспектрометрії. За даними ЯМР та хроматомаспектрометрії, дані сполуки у розчині знаходяться у двох ізомерних формах.

Також було досліджено спектрально-люмінесцентні властивості ряду отриманих аміно- β -кетоенольних сполук. Спектральні властивості сполук наведені для водного розчину (50 μ M TRIS-HCl буфер, pH 7.9), оскільки ці сполуки в подальшому досліджувались як зонди для детекції амілоїдних агрегатів білків. У їх спектрах поглинання спостерігається одна або дві смуги з максимумами в діапазоні 315-407 нм (Таблиця 1). Вільні аміно- β -кетоеноли мають низьку інтенсивність власної флуоресценції, квантові виходи у TRIS-HCl буфері становлять до 0.0052. Максимуми збудження і випромінювання розташовані близько 405 та 516 нм, відповідно, для сполук характерний великий Стоксів зсув, що становить близько 115 нм (Таблиця 1).

Таблиця 1.

Alk	R	Поглинання		Флуоресценція		
		λ_{max} , нм	ϵ , $10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{зб}}$, нм	$\lambda_{\text{випр}}$, нм	I_0 , в.о.
MeO(CH ₂) ₂	H	315	4.9	400	503	<1
MeO(CH ₂) ₂	4-NMe ₂	406	3.4	424	550	2.8
Me ₂ N(CH ₂) ₃	4-NMe ₂	407	6.0	405	529	3.1
HO(CH ₂) ₂	4-OPr	328	3.2	400	508	<1

λ_{max} , $\lambda_{\text{зб}}$, $\lambda_{\text{випр}}$ – довжина хвилі максимуму поглинання, збудження та випромінювання відповідно, нм; I_0 – інтенсивність власної флуоресценції, відносні одиниці (в.о.), ϵ – молярний коефіцієнт екстинції, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Таким чином, вперше було синтезовано та охарактеризовано серію похідних аміно- β -кетоенолів, що містять різні функціональні алкіламінозамісники та замісники у ароматичному ядрі.

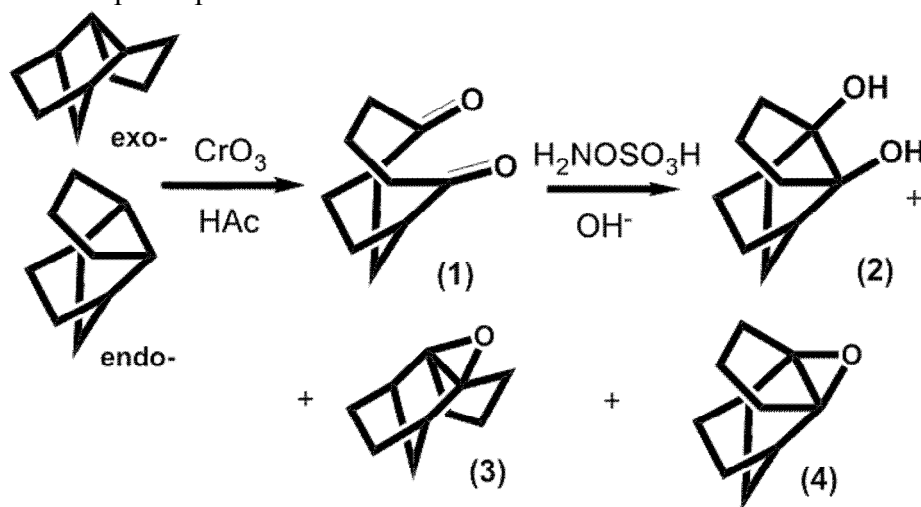
Дана робота виконана за підтримки гранту H2020-MSCA-RISE-2014 № 645628 та цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» на 2017-2018 рр. № 8-17.

СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ БІЦИКЛО[5.2.1]ДЕКА-2,6-ДІОНУ

Клімко Ю.Є. Ісаєв С.Д., Писаненко Д.А.

Національний технічний університет України ім.Сікорського, dpisanenko@mail.ru

Окисненням доступних *ендо*- та *екзо*-ізомерів трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декану хромовим ангідридом в оцтовій кислоті отримано з виходом 55% біцикло[5.2.1]дека-2,6-діон (1), що відкриває перспективний шлях до похідних маловивченої біцикло[5.2.1]деканової системи. Структура та конформація (1) з *ендо*-, *цис*-розташуванням карбонілів доведені даними ІЧ, ЯМР¹³C та мас-спектрометрії.



Поряд із звичними реакціями (оксидування, відновлення алюмогідридом літію, по Хуанг-Мінлону) утворення біциклічних похідних, завдяки просторовій близькості карбонілів, протікає замикання у трициклічну систему. Так показано, що відновлення натрієм у вологому етері та електрохімічне дає діол (2), що підтверджено рентгеноструктурним аналізом.

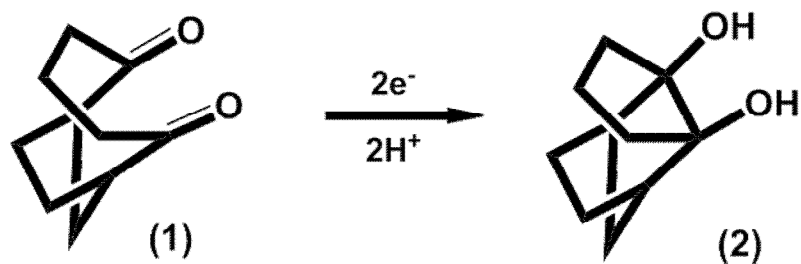
Обробка (1) гідроксиамін-О-сульфо кислотою у лужному середовищі також призводить до утворення діолу (2) у суміші з ізомерними епоксидами (3) та (4) у співвідношенні 2 : 1 : 1.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ЦИКЛІЗАЦІЯ БІЦИКЛО[5.2.1]ДЕКА-2,6-ДІОНУ

Клімко Ю.Є., Писаненко Д.А., Ісаєв С.Д.

Національний технічний університет України ім.Сікорського, yeklimko@ukr.net

Методами полярографії, кулонометрії та електролізу при контрольованому потенціалі вивчено електрохімічне відновлення біцикло[5.2.1]дека-2,6-діону (1) на ртутному електроді у ДМФА та 80% водному діоксані. Показано, що у сполучі (1) спостерігається сильний взаємний вплив карбонільних груп, що обумовлено взаємодією їх локалізованих орбіталей. Наявність такої взаємодії свідчить про можливість протікання циклізації (1) електрохімічним відновленням, у даному випадку, з утворенням трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-2,6- діолу (2) по схемі:



Дійсно, мілікулонометричне дослідження показало, що процес електрохімічного відновлення є двоелектронним.

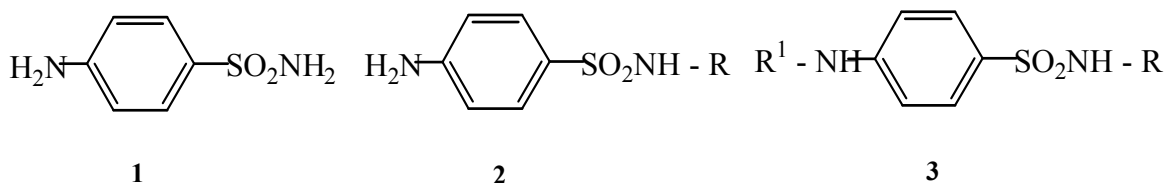
Проведено препаративне електрохімічне відновлення (1) на ртутному катоді при потенціалі -2.2 В (відносно с.к.е) у 80% водному діоксані, що містив 0.1 М броміду тетраетиламонію. Сполука, що була виділена відповідає по ІЧ, ЯМР¹³С та мас-спектру структурі діолу (2). Вихід по речовині становив 61%. По даним полярографії та ТШХ перебіг процесу є селективним. Втрати при виділенні обумовлені підвищеною розчинністю діолу (2) у воді.

СУЛЬФОНАМІДИ В РОЛІ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ЗАСОБІВ. ФОСФОРВМІСНІ СУЛЬФОНАМІДИ

Листван В. М., Ткачук Н.П., Листван В.В., Кондратенко О.У.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, listvan@ukr.net

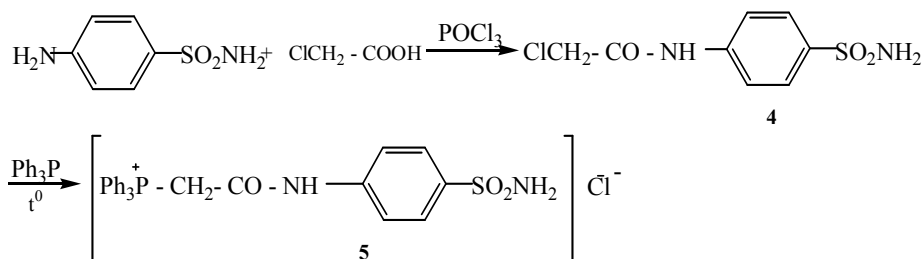
Сульфонаміди становлять у фармації окрему групу препаратів, передусім, антибактеріальної дії. Окремі представники цієї групи використовуються також для лікування діабету, (похідні сульфанілкарбаміду). Взагалі сполуки цієї групи належать до похідних сульфанілової кислоти, першим таким препаратом, що дістав практичне застосування, був амід сульфанілової кислоти **1**, відомий під назвою стрептоцид. Більшість інших препаратів цієї групи – його похідні з замісниками переважно у сульфамідній групі (**2**) або одночасно в аміно- і амідній групах (сполуки типу **3**).



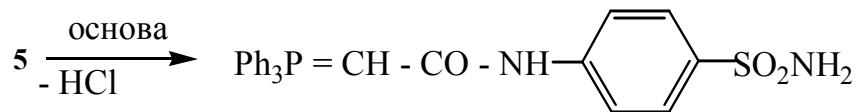
Крім стрептоциду, відомими представниками цієї групи препаратів є норсульфазол, етазол, сульфідін, фталазол, сульфадиметоксин тощо.

Ми отримали низку фосфорвмісних похідних сульфонамідів. Передусім це фосфонієві солі, щомістять трифенілфосфонієву групу, а також фосфоріліди (сполуки зі зв'язком P=C).

Фосфонієві солі отримані взаємодією трифенілфосфіну з деякими похідними сульфонамідів, що містять відносно ктивні атоми галогенів у вигляді хлороацетилю чи бромоеацетилю групи. Так, взаємодією сульфаніламіду (стрептоциду) з хлорооцтовою кислотою у присутності фосфорхлорокису утворюється хлороацетилю похідна **4**, яка далі при нагріванні з трифенілфосфіном утворює фосфонієву сіль **5**.



При дії основ на фосфонієві солі **5,6** та інші внаслідок відщеплення HCl, HBr утворюються алкіліденфосфорани(інакше фосфоріліди, сполуки зі зв'язком P=C).



Наявність атомів Фосфору у вигляді різних функціональних груп може мати помітний вплив на властивості сульфонамідів.

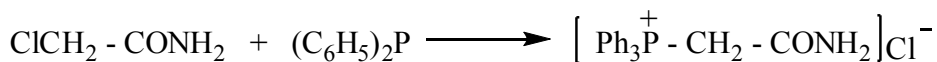
ТРИФЕНІЛФОСФОНІЄВІ СОЛІ З АМІДНИМИ ГРУПАМИ І ПРОДУКТИ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З АЛЬДЕГІДАМИ

Листван В. В., Фільчук Т.О., Листван В.М.

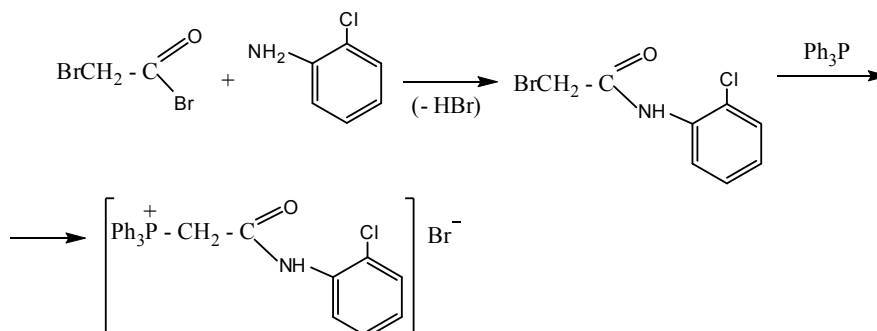
Житомирський державний університет імені Івана Франка, listvan@ukr.net

В літературі описано велику кількість фосфонієвих солей, отриманих на основі різних фосфінів, ведуться дослідження їх властивостей, реакційної здатності, особливо в напрямку їх перетворення в алкіліденфосфорани і наступною реакцією з альдегідами як надійний метод отримання складних ненасичених сполук. На кафедрі хімії спільно з кафедрою мікробіології Буковинського державного медичного університету досліджувались антимікробні властивості значної кількості фосфонієвих солей і деякі з них показали досить високу активність.

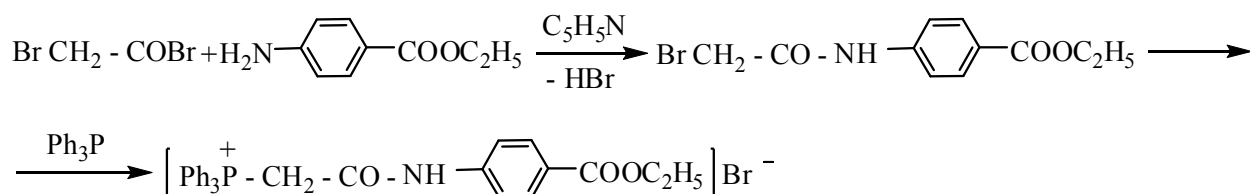
Фосфонієвих солей з амідними групами в літературі описано небагато. Перш за все давно відома одна з найпростіших такого типу сполук, що отримується взаємодією хлороацетаміду з трифенілфосфіном



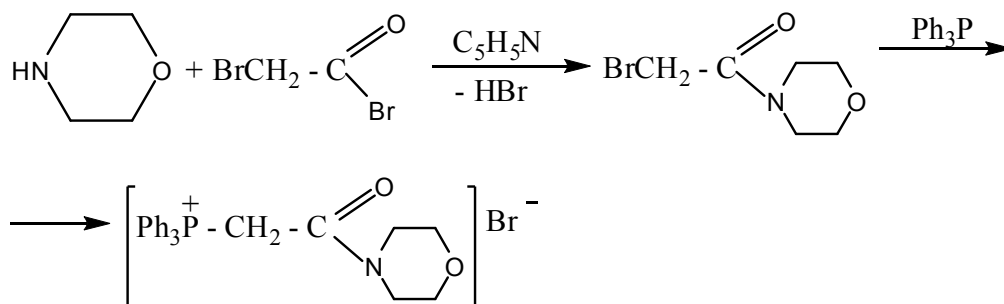
Ця сіль містить незаміщену (первинну) амідну групу $-\text{CONH}_2$. Ми синтезували низку солей з заміщеними амідними групами (з замісниками при атомі Нітрогену) $-\text{CONH}-\text{R}$. Для цього здійснювалась реакція ацилювання первинних або вторинних амінів ацилгалогенідами хлороцтової чи бромоецтової кислоти. Так, при взаємодії о-хлороаніліну чи м-бромоеаніліну з бромоеацетилбромідом отримані відповідні заміщені бромоеацетаміди, а з них при дії трифенілфосфіну фосфоній броміди.



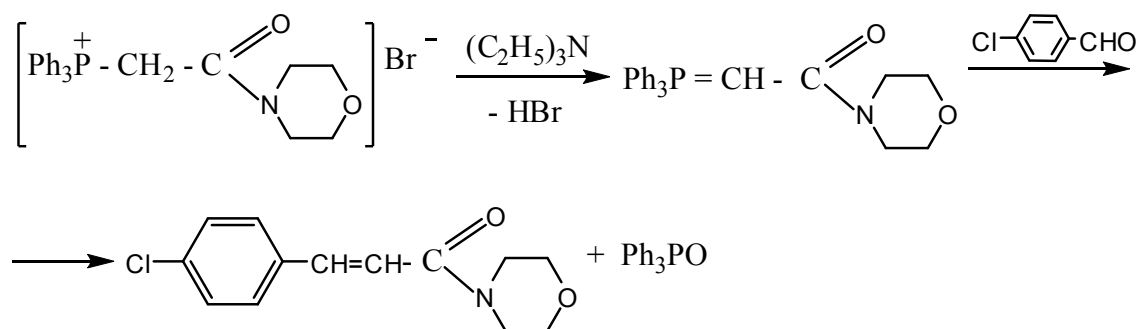
п-Амінобензойна кислота та деякі її похідні, як відомо, мають застосування в медицині. Зокрема, це етиловий естер п-амінобензойної кислоти, відомий під назвою анестезин. Використавши його як вихідну речовину, ми отримали фосфонієву сіль, що містить фрагмент молекули анестезину



Морфолін – вторинний амін, що піддається ацилюванню, і при дії на нього бромоацетилброміду ми отримали бромоацетморфолід і далі фосфонієву сіль :



Головний напрямок використання трифенілфосфонієвих солей у відомій реакції Віттіга – це перетворення їх при дії основ (через відщеплення від них HBr, HX) в алкіліденфосфорани і далі взаємодія останніх з альдегідами з утворенням ненасичених сполук. Ми здійснили синтези низки амідів ненасичених кислот з одержаних фосфонієвих солей. Так, згадана вище фосфонієві сіль (морфолід) з ароматичними альдегідами у присутності триетиламіну утворює морфоліди заміщених коричних кислот. Схема реакції з *p*-хлоробензальдегідом



З інших амідних фосфоній галогенідів одержуються заміщені амідні α, β – ненасичених кислот.

СИНТЕЗ 1-АЛКІЛ-, 1-АРИЛ-БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ОНІВ, 1-АЛКІЛ-1АРИЛ-5-АМІНО-БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ОНІВ ТА 1-АЛКІЛ-, 1-АРИЛ-ІМІДАЗО-[4,5]-ПІРИДИН-2-ОНІВ.

Наумчук В. М. Лукашов С. С.

Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

Бензімідазолонівий цикл є структурним компонентом відомих лікарських препаратів: антипсихотичних препаратів – бенперидолу (benperidol), дроперидолу (droperidol) та пімозиду (pimozide); прокінетичної та протиблювотної речовини – домперидону (domperidone), антигіпертензивного засобу – адимолу (adimolol), наркотичного анальгетика – безітраміду (bezitramide) [1] тощо.

Зокрема серед похідних бензімідазол-2-ону є антагоністи рецепторів андрогену [2] та інгібітори ензимів [3-6]. В ряді робіт повідомляється про антимікробні [7] та противірусні [8] властивості сполук цього класу.

Синтез похідних 1-алкіл-, 1-арил-2-бензімідазолонів було здійснено в два кроки. Замісник R – введено шляхом взаємодії 2-фторнітробензену (**1**) з відповідними амінами. Реакція 2-фторнітробензену з алкіл амінами проходила при температурі 80 °С протягом 4 годин. Реакція з арил амінами вимагала більш жорстких умов, а саме: нагрівання при 140 °С протягом 1 доби (**2 a-e**). Крім того, на реакційну здатність амінів впливає характер замісників, так при наявності електроноакцепторних замісників, таких як карбоксильна чи нітрильна групи, що суттєво відтягують електронну густину від аміногрупи (нуклеофіла), вихід значно нижчий ніж у відповідних амінів з електронодонорними замісниками. При взаємодії 2-фторнітробензену з 4-аміносаліциловою кислотою (**h**) відбувалось декарбоксилювання останньої, тому нам не вдалось отримати відповідний нітроанілін. Алкіл-, арил- аміни (**6**) шляхом каталітичного гідрування (Pd/C) відновлювали до відповідних фенілен діамінів, які при взаємодії з карбонілдіімідазолом (КДІ) утворювали відповідні бензімідазолони (**3 a-f**).

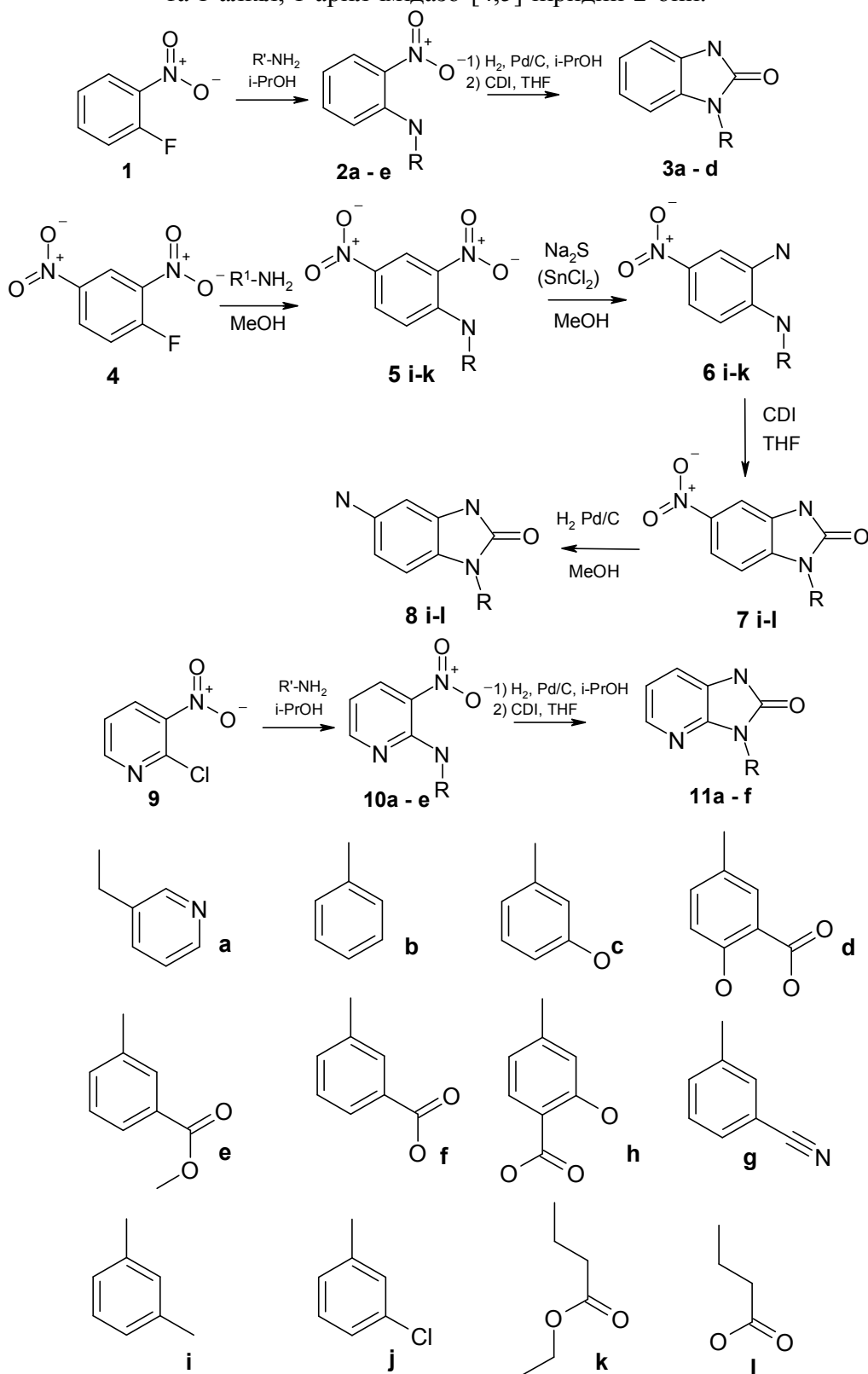
Синтез похідних 1-алкіл-, 1-арил-5-аміно-2-бензімідазолонів було здійснено в чотири кроки. Вихідною сполукою для синтезу похідних 1-алкіл-1арил-5-аміно-бензімідазол-2-онів брали 2,4-динітрофторбензен (**4**) *Схема 1*. Замісник R-було введено шляхом взаємодії відповідних амінів з 2,4-динітрофторбензолом. Слід відзначити, що оскільки наявність електроно-акцепторних замісників в орто-, та пара- положеннях значно пом'якшують умови нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі, 2,4-динітрофторбензол краще реагує з амінами ніж 2-нітрофторбензол, реакція навіть з ароматичними амінами: о-метиланіліном (**i**) та о-хлораніліном (**j**) проходила при 65 °С за 8 годин з більшим виходом, а з аліфатичними амінами взагалі за кімнатної температури. Селективне відновлення 2-нітро-групи в отриманих R-N-2,4-динітроанілінах (**5i-k**) здійснили шляхом взаємодії з сульфідом натрію в метанолі, а у випадку з речовиною (**5k**) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в метанолі, оскільки лужне середовище, що утворюється під час відновлення сульфідом натрію призводить до гідролізу естеру, що може заважати при взаємодії з КДІ. Отримані R-N-,4-нітрофенілендіаміни (**6 i-k**) закривали до відповідних 4-нітробензімідазол-2-онів (**7 g-j**) шляхом кипятіння з КДІ в безводному тетрагідрофурані. Відновлення 4-нітрогрупи проводили шляхом каталітичного гідрування на Pd/C (40 °С 10 атм). Речовину **7j** отримано шляхом лужного гідролізу **7i** в метанолі з наступним переосадженням.

1-Алкіл, 1-арил-імідазо-[4,5]-піридин-2-они (**11 a-e**) отримувати за аналогічною схемою виходячи з 2-хлор-3-нітропіридину **9** *Схема 1*.

Речовину **11f** отримано шляхом лужного гідролізу **11e** в метанолі з наступним переосадженням. Готові речовини очищали з використанням рідинної хроматографії CH_2Cl_2 : MeOH.

Структури отриманих сполук доведено шляхом ^1H ЯМР-спектроскопії в ДМСО d_6 Табл. 1., для ідентифікації сполук **3d**, **7l**, **8l**, **11a**, **11d**, додатково використано метод високоефективної рідинної хроматографії.

Синтез 1-алкіл-, 1-арил-2-бензімідазолонів, 1-алкіл-, 1-арил-4-аміно-2-бензімідазолонів та 1-алкіл-, 1-арил-імідазо-[4,5]-піридин-2-они.



Таблиця 1.

Властивості сполук 3 а-d, 7 і-l, 8 і-l та 11 а-f.

№	Брутто формула	М	¹ H ЯМР - спектр
3a	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O	225.3	5.03 (s) 2H, 6.96 (m) 4H, 7.28 (dd, J ₁ = 4.9 Hz, J ₂ = 7.6 Hz) 1H, 7.67 (d, J = 8.1 Hz) 1H, 8.24 (d, J = 4.4 Hz) 1H, 8.59 (s), 10.89 (s).
3b	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O	210.2	7.034 (m) 4H, 7.40 (t, J = 6.7 Hz) 1H, 7.52 (m) 4H, 11.03 (s) 1H.
3c	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂	226.2	6.80 (d, J = 8.5 Hz) 1H, 6.92 (m) 2H, 6.96-7.1(m) 4H, 7.34 (t, J = 8.9 Hz) 1H, 9.78 (s) 1H, 11.11 (s) 1H.
3d	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄	270.3	6.85 (m) 2H, 7.04 (m) 3H, 7.33 (d, J = 8.3 Hz) 1H, 7.41 (s) 1H, 7.76 (s) 1H, 8.49 (s) 1H, 11.98 (s) 1H.
7i	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃	269.3	2.45 (s) 3H, 7.17 (d, J = 8.9 Hz) 1H, 7.38 (m) 3H, 7.53 (t, J = 7.8 Hz) 1H, 7.89 (s) 1H, 8.02 (d, J = 8.9 Hz) 1H, 11.77 (s) 1H.
7j	C ₁₃ H ₈ ClN ₃ O ₃	289.7	7.04 (s) 1H, 7.19 (d, J = 8.5 Hz) 1H, 7.57 (m) 3H, 7.85 (s) 1H, 7.98 (d, J = 8.5 Hz) 1H, 11.73 1H.
7k	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₅	279.3	1.12 (t, J = 7.0 Hz) 3H, 2.75 (t, J = 6.6 Hz) 2H, 4.01 (m) 2H, 4.12 (t, J = 6.6 Hz) 2H, 7.39 (d, J = 8.9 Hz) 1H, 7.77 (s) 1H, 8.00 (d, J = 8.4 Hz), 11, 35 (s) 1H.
7l	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₅	251.2	2.67 (t, J = 6.7Hz) 2H, 4.10 (t, J = 7.0 Hz) 2H, 7.35 (d, J = 9.2Hz) 1H, 7.77 (s) 1H, 7.96 (d, J = 8.5 Hz), 11.27 (s) 1H, 12.13 (br.s) 1H.
8i	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	239.3	2.45 (s) 3H, 7.15 (d, J = 8.9 Hz) 1H, 7.37 (m) 3H, 7.53 (t, J = 7.7 Hz) 1H, 7.89 (s) 1H, 8.02(d, J = 8.9 Hz) 1H, 11.77 (s) 1H.
8j	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ O	259.7	4.9 (br. s) 2H, 6.26 (d, J = 8.2 Hz) 1H, 6.37 (s) 1H, 6.78 (d, J = 8.5 Hz) 1H, 7.42 (d, J = 7.9 Hz) 1H, 7.51 (m) 3H, 10.8 (s) 1H.
8l	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃	221.2	2.4 (t, J = 7.5 Hz) 2H, 3.85 (t, J = 7.4 Hz) 2H, 6.24 (d, J = 8.9 Hz) 1H, 6.27 (s) 1H, 6.77 (d, J = 7.9 Hz) 1H, 10.43 (s) 1H.
11a	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O	226.2	5.06 (s) 2H, 7.02 (t, J = 6.5 Hz) 1H, 7.33 (m) 2H, 7.70 (d, J = 7.6 Hz) 1H, 7.94 (d, J = 4.9 Hz) 1H, 8.47 (d, J = 4.9 Hz) 1H, 8.58 (s) 1H, 11.22 (s) 1H.
11b	C ₁₂ H ₉ N ₃ O	211.2	7.09 (t, J = 6.4 Hz) 1H, 7.40 (t, J = 7.7 Hz) 2H, 7.53 (t, J = 7.4 Hz) 2H, 7.66 (d, J = 8.1 Hz) 2H, 7.93 (d, J = 4.9 Hz) 1H.
11c	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂	227.2	6.78 (dd, J ₁ = 2.2 Hz, J ₂ = 8.1Hz) 1H, 7.07 (m) 3H, 7.29 (t, J = 8.3 Hz) 1H, 7.37 (dd, J ₁ = 1.2 Hz, J ₂ = 7.6 Hz) 1H, 7.92 (dd, J ₁ = 1.2 Hz, J ₂ = 5.1 Hz) 1H, 9.71 (s) 1H, 11.36 (s) 1H.
11d	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₄	271.3	7.02 (t, J = 6.6 Hz) 1H, 7.33 (m) 2H, 7.70 (d, J = 7.3 Hz) 1H, 7.94 (d, J = 4.9 Hz) 1H, 8.47 (d, J = 4.4 Hz) 1H, 8.58 (s) 1H, 11.22 (s) 1H.
11e	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃	269.3	3.89(s) 3H, 7.13(t, J = 6.4 Hz) 1H, 7.42(d, J = 7.6 Hz) 1H, 7.70 (t, J = 7.8 Hz) 1H, 7.98 (m) 3H, 8.32(s) 1H, 11.49 (s) 1H.
11f	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₃	255.2	доведено за допомогою ІЧ

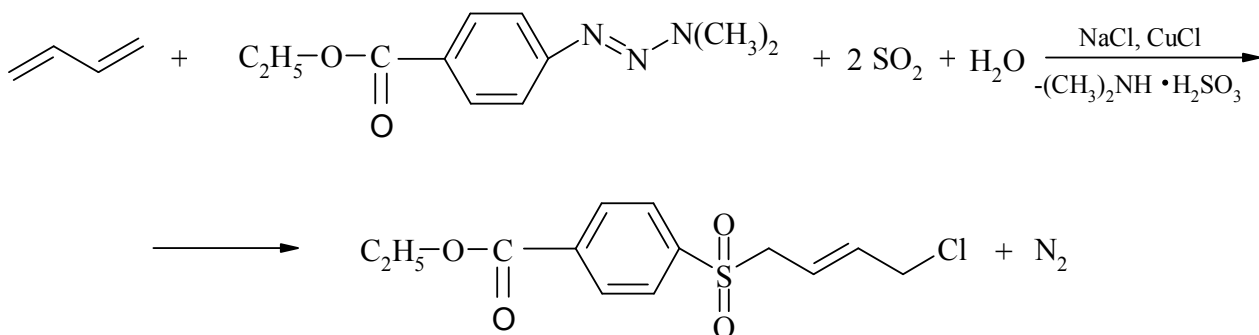
1. Elks J., Ganellin C. R. Dictionary of drugs: chemical data, structures, and bibliographies // J. Elks., C. R. Ganellin., A. D. Roberts., C. F. Pattenden., F. McDonald. – 1990. – p. 2062.
2. Chuangxing Guo. Mason Pairish. Angelica Linton, Susan Kephart, Martha Ornelas, Asako Nagata, Benjamin Burke, Liming Dong, Jon Engebretsen, Andrea N. Fanjul. Design of oxobenzimidazoles and oxindoles as novel androgen receptor antagonists / Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters // V. – 22. – 2012. p 2572–2578.
3. M. Bruncko et al. N-Aryl-benzimidazolones as novel small molecule HSP90 inhibitors / Bioorg. Med. Chem. Lett. 20 (2010) 7503–7506
4. WO 2007076055.
5. WO 2005113489.
6. WO 2008084300.
7. Yadi Reddy Bonuga, A. Ravinder Nath. Synthesis and antibacterial activity of some novel 1,3-dihydro-2Hbenzimidazol-2-one analogs / Der Pharma Chem., 2012, 4, 2396.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 1-(*n*-ЕТИЛКАРБОКСИФЕНІЛСУЛЬФОНІЛ)БУТА-1,3-ДІЕНУ

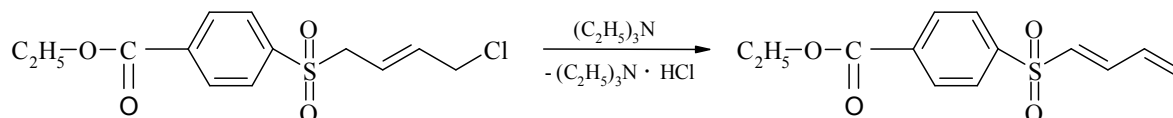
Нечитайло Я. А., Винник К. В., Смалюс В. В.

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

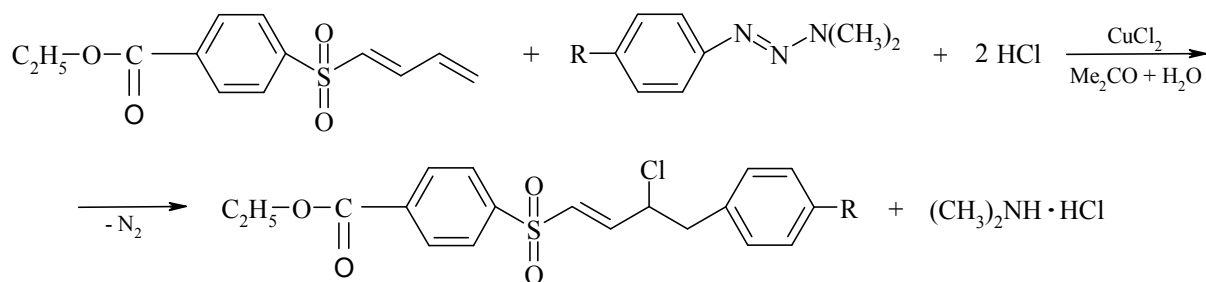
Відомо [1], що спряжені дієни в насиченому сульфур(IV) оксидом водно-оцтово-ацетоновому розчині в присутності купрум(II) хлориду та хлоридної кислоти вступають в реакцію з жирно-ароматичними триазенами з утворенням продуктів хлорарилсульфонілювання. З метою розширення синтетичних можливостей реакції хлорарилсульфонілювання ненасичених сполук видавалось доцільним введення в дану реакцію фізіологічно активних речовин, таких як анестезин. В зв'язку з цим нами досліджена взаємодія бута-1,3-дієну, в присутності сульфур(IV) оксиду та купрум(II) хлориду з 1-арил-3,3-диметилтриаз-1-еном, отриманим на основі етилового естеру 4-амінобензоатної кислоти. В результаті отримали з виходом 57% 1-(*n*-етилкарбоксифенілсульфоніл)-4-хлоробут-2-ен – продукт 1,4-приєднання до спряженої системи подвійних зв'язків *n*-етилкарбоксифенілсульфонільних радикалів та атомів Хлору:



При нагріванні отриманого арилсульфонілбутадієну з еквімолярною кількістю триетиламіну в розчині ацетону, легко проходить елімінування гідрогенхлориду з утворенням (вихід 92%) 1-(*n*-етилкарбоксифенілсульфоніл)бута-1,3-дієну [2]:



З метою вивчення впливу *n*-етилкарбоксифенілсульфонільного радикалу на хімічну активність спряженої системи подвійних зв'язків бутадієну нами вивчена взаємодія 1-(*n*-етилкарбоксифенілсульфоніл)бута-1,3-дієну з 1-арил-3,3-диметилтриаз-1-енами. В процесі реакції виділяється азот триазенової групи, і до найвіддаленішого від арилсульфонільної групи подвійного зв'язку арилсульфонілбутадієнів приєднуються в положення 4 ароматичні радикали, а в положення 3 – атоми Хлору. В результаті утворюються 1-арилсульфоніл-4-арил-3-хлоробут-1-ени з виходами 32-55%:



R = H, CH₃, Cl, Br, O₂N

Одержані сульфони містять фрагмент такого анестезуючого засобу як анестезин, і можуть знайти застосування у якості фізіологічно активних речовин, а також синтонів в тонкому органічному синтезі.

1. Смаліус В. В., Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями XII. Взаимодействие *пара*-карбоксифенилсульфонил-1,3-бутадиена с хлоридами арендиазония, 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами и с тетрахлоркупратами(II) арендиазония // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – № 4. – С. 627–629.

2. Смаліус В. В., Найдан В. М., Вуйцик Л. Б. Реакційна здатність хлору в 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенах // Хімія, технологія органічних речовин та їх застосування. Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2010. № 667. – С. 71-78.

СИНТЕЗ УСІХ СТЕРЕОІЗОМЕРІВ КАРБОНІЛМЕТИЛОКСИ-ОКТИЛОКСИ-ПРОПІЛОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕНУ

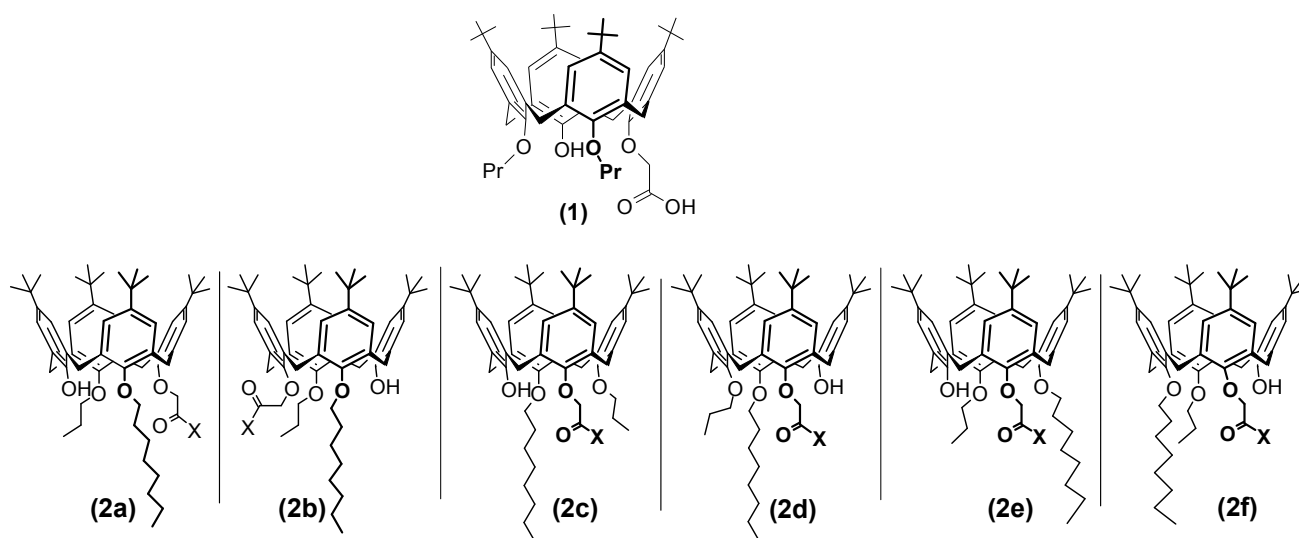
Осіпова А.О.^{1,2}, Єсипенко О.А. І, Кальченко В.І.¹

¹ Інститут органічної хімії НАН України, esipenko@ioch.kiev.ua

² НТУУ "Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського"

Раніше нами було знайдено, що внутрішньохіральна дипропілокси-калікс[4]аренкарбонова кислота (1) може енантіоселективно зв'язувати L- або D-форму амінокислот [1]. Разом з тим, молекулярне моделювання показало, що довжина пропільної групи біля карбоксильного фрагмента недостатня для ефективного екранування центрів зв'язування. Для досягнення стереоспецифічності приєднання енантіомерів необхідно, щоб захисна алкільна група мала ланцюжок з п'яти або більше атомів.

В даній роботі нами одержані аналоги кислоти (1), в яких одна із пропільних груп замінена на октильну. Спочатку послідовним регіоселективним алкілюванням тетра-*трет*-бутилтетрагідроксикалікс[4]арену по нижньому вінцю трьома різними алкілбромідами були синтезовані всі можливі ізомери аміду калікс[4]аренкарбонової кислоти (2, X = NHCHMePh, *S*- або *R*- форма). Подальший гідроліз таких амідів дозволив одержати всі шість стереоізомерів самої кислоти (2a-f, X = OH).



Всі стереоізомери було виділено в оптично чистій формі. Їх будова доведена спектральними методами, а послідовність розміщення замісників на каліксареновій платформі встановлена методом РСА.

В подальшому планується вивчити вплив довжини алкільних груп та їхнього розміщення відносно функціонального фрагменту (кислоти або аміду) на можливість селективного зв'язування L- та D-форм хіральних сполук: амінів, амінокислот, аміноспиртів, гідроксикислот, тощо.

1. Andreyko E.A., Stoikov I.I., Antipin I.S., Karpus A.O., Sikorsky A.M., Yesypenko O.A., Rozhenko A.B., Boyko V.I., Kalchenko V.I. Enantioselective recognition of amino acids by enantiomerically pure calix[4]arene carboxylic acid or their diastereomerically pure N-(1-phenyl)ethyl amides // *Macroheterocycles*. – 2013. – Vol.6, No 3. – P. 227–233.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ ЗАМІЩЕНИХ 9-МЕТИЛАМІНОАКРИДИНУ

Свєчнікова О.М.¹, Винник О.Ф.¹, Колісник Ю.С.²

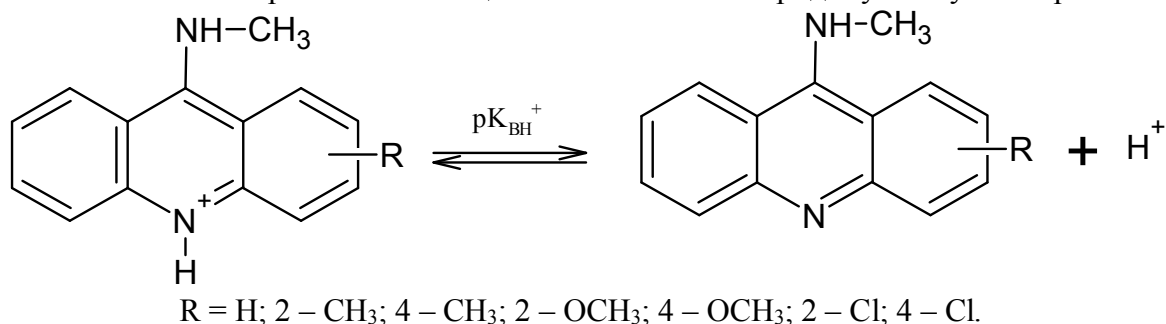
¹Харківський національний педагогічний університет імені Г.С. Сковороди

²Національний фармацевтичний університет

kaf-chemistry@hnpu.edu.ua

Заміщені 9-метиламіноакридину мають широкий спектр фармакологічної дії [1,2]. Їх біологічна активність залежить від основності цих сполук. Тому з метою створення препаратів із заздалегідь розрахованим високим терапевтичним ефектом досліджено кислотно-основні рівноваги у розчинах цих речовин. Одночасно це дослідження дозволяє кількісно оцінити чутливість гетероциклу до впливу замісників різної електронної природи. Тобто вивчення основних властивостей заміщених 9-метиламіноакридину має науковий та практичний інтерес, тим більше що в літературі такі дані відсутні.

Кислотно-основні рівноваги заміщених 9-метиламіноакридину описуються рівнянням:

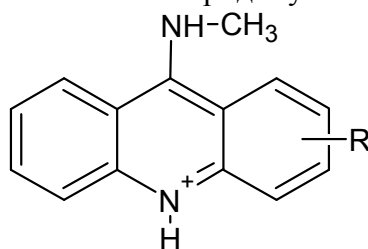


Константи іонізації визначалися методом потенціометричного титрування у бінарному розчиннику етанол-вода (50 мольн. % етанолу) при 298K (табл.).

Попередніми дослідженнями доведено, що протонізація сполук в умовах експерименту відбувається лише за гетероциклічним Нітрогеном: математичні тести експериментальних кривих pH – f(C_{HCl}) не виявили другої точки перегибу, що збігається з літературними даними [2].

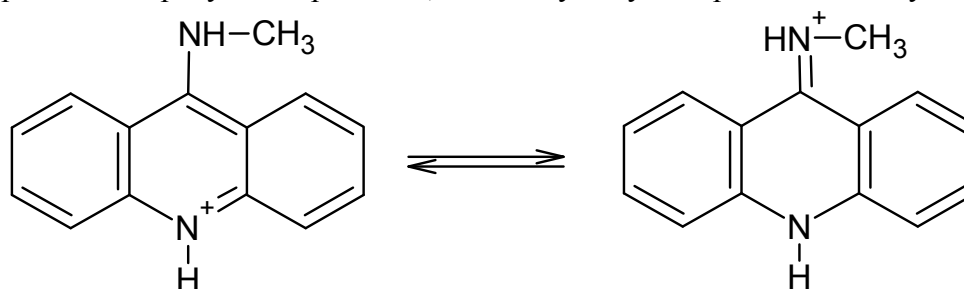
Таблиця.

Константи іонізації (pK_{BH⁺}) кислот, спряжених із заміщеними
9-метиламіноакридину



№ п/п	R	pK _{ВН} ⁺
1.	H	9,38 ± 0,04
2.	2 - CH ₃	9,43 ± 0,03
3.	4 - CH ₃	9,40 ± 0,03
4.	2 - OCH ₃	9,48 ± 0,03
5.	4 - OCH ₃	9,48 ± 0,04
6.	2 - Cl	9,27 ± 0,02
7.	4 - Cl	9,24 ± 0,03

Одержані результати свідчать, що введення 9-метиламіногрупи до гетероциклу збільшує його основність на ~ 5 порядків (pK_{ВН}⁺ акридину 4,12) через стабілізацію катіону 9-метиламіноакридинію за рахунок спряження, яке відсутнє у нейтральній молекулі:



Значення констант іонізації (pK_{ВН}⁺) показують, що основність заміщених 9-метиламіноакридину залежить від електронної природи та положення замісників у молекулі. Введення електроноакцепторних замісників (2-Cl, 4-Cl) призводить до суттєвого послаблення основних властивостей 9-метиламіноакридину через зменшення електронної густини на реакційному центрі (атом Нітрогену гетероциклу). Донорні замісники чинять протилежну дію.

У межах принципу лінійності вільних енергій методом кореляційного аналізу досліджено кількісні співвідношення pK_{ВН}⁺ з σ-константами Гаммета:

$$pK_{ВН}^{+} = (9,36 \pm 0,05) - (0,46 \pm 0,10) \cdot \sigma \quad (1)$$

$$n = 7; r = 0,874; s = 0,051.$$

Але одержане кореляційне рівняння (1) зв'язку pK_{ВН}⁺ - f(σ) має недостатньо надійні статистичні параметри.

Поза прямолінійної залежності знаходиться pK_{ВН}⁺ для 4-OCH₃ заміщеного. Це, можливо, зобов'язано наявністю внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між атомом Оксигену метокси - групи та реакційним центром молекули.

Вилучення pK_{ВН}⁺ цієї сполуки із кореляції різко поліпшує статистичні характеристики рівняння:

$$pK_{ВН}^{+} = (9,38 \pm 0,01) - (0,82 \pm 0,05) \cdot \sigma \quad (2)$$

$$n = 6; r = 0,994; s = 0,012.$$

Рівняння (2) свідчить, що чутливість реакційного центру молекули 9-аміноакридину невелика.

Цікаво відзначити, що величина реакційної константи ρ для цих сполук практично співпадає (у межах похибки експерименту) з ρ заміщених 9-хлор-, 9-гідразіноакридину [3, 4], що переконливо доводить єдиний механізм впливу замісників на іонізацію відповідних спряжених кислот цих ізоструктурних серій.

Одержане рівняння (2) дозволяє прогнозувати кислотно-основні властивості будь-яких заміщених 9-метиламіноакридину, що використовується у молекулярному дизайні активних фармакофорів у цьому ізоструктурному ряді.

1. Досліджено кислотно-основні рівноваги у розчинах 11 заміщених 9-аміноакридину та визначено pK_{BH}^+ відповідних спряжених кислот у бінарному розчиннику етанол-вода (50 мольн. % етанолу) при 298 К.

2. Доведено, що на іонізацію цих сполук суттєво впливає електронна природа та положення замісників у молекулі гетероциклу.

3. Одержано кореляційне рівняння зв'язку pK_{BH}^+ - $f(\sigma)$ з надійними статистичними характеристиками. Це рівняння використовується у молекулярному дизайну активних фармакофорів цього ізоструктурного ряду.

4. Показана невелика чутливість реакційного центру (атома Нітрогену гетероцикла) до впливу замісників.

1. Progress in Medical Chemistry. Amsterdam, L., № - Y., T.: Elsevier, 1994. p. 134 – 139.

2. Альберт А. Избирательная токсичность. Физико-химические основы терапии. – М.: Медицина, 1989. – 400 с.

3. Sviechnikova O.M., Kolesnyk S.V., Kolesnyk O.V. The reactivity of substituted 6,9-dichloracridines // News of pharmacy. – 2014. – 78, №2. – p. 26 – 28.

4. Свечникова Е.Н. Реакционная способность ароматических и гетероциклических производных гидразина. VIII. Кислотно-основные свойства замещенных 6 – хлор – 9 – гидразиноакридинов // Ж. общ. химии. – 1997. – 67, №6. – С. 1007– 1008.

ОСОБЛИВОСТІ РІЗНОРІДНОЇ АСОЦІАЦІЇ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА У ПРИСУТНОСТІ ПРИРОДНИХ ПОЛЕЛЕКТРОЛІТІВ

Свищова Я.О.¹, Шаповалов С.А.²

¹Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва,
svishheva.jana@rambler.ru

²Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

В теперішній час є вельми актуальним дослідження складних супрамолекулярних систем барвників, особливо у зв'язку з їх практичним використанням у хімічному аналізі та дослідженням властивостей природних об'єктів. Вивчення різномірної асоціації органічних молекул дає змогу розширити уявлення про механізми взаємодії в таких системах, оцінити вплив різних факторів на стійкість та стехіометрію асоціатів [1]. Встановлені закономірності можуть бути взяті за основу при розробці експериментальних підходів дослідження біологічних систем, а також можуть бути використані для створення методик кількісного аналізу.

Спектральні методи (спектрофотометрія, флуориметрія), що використовуються для дослідження асоціації забарвлених молекул, є інформативними та дозволяють оцінити стійкість та навіть тип асоціату (контактний або сольватно розділений). При утворенні різномірних асоціатів за участю забарвлених органічних молекул суттєво змінюються їх спектр поглинання: відсутня адитивність світлопоглинання в спектрі, а також можуть виникати нові смуги, які батохромно чи гіпсохромно зсунені відносно смуг поглинання власних форм барвників. Дослідження процесів асоціатоутворення у розчинах або у водних середовищах можна згрупувати у такі напрями:

1. Дослідження взаємодії між іонною формою барвника та незабарвленим органічним проти іоном, що дозволяє детально описати спектральні зміни, які супроводжують асоціацію.

2. Визначення і порівняння стійкості асоціатів до складу яких входить однаковий катіон (чи аніон) та органічні протиіони, що відрізняються кількістю та природою замісників. Такі дослідження в комплексі з квантово-механічними розрахунковими методами дозволяють описати фактори, що впливають на асоціацію та оцінити відносний внесок різних типів взаємодії в стабілізацію асоціатів.

3. Дослідження впливу іонів та домішок різної природи (поверхнево-активних речовин, органічних розчинників і т.п.) на асоціати, виходячи зі спектральних змін, які спостерігаються при варіюванні концентрацій таких іонів або домішок.

4. Встановлення особливості спектральних змін, що супроводжують взаємодію забарвлених іонів у присутності поліелектроліту.

Для оцінки впливу будови протиіонів на стійкість асоціатів нами досліджено взаємодію катіонної форми ціаніну пінаціанолу (ПНЦ^+) з безбарвним аніоном тетрафенілборату, одно- (An^-) та двозарядними (An^{2-}) протолітичними формами сульфоталеїнових, оксиксантенових барвників, антраценовим барвником алізариновий червоний, азобарвником арсеназо II (АРІІ) та конго червоним. В усіх спектральних серіях спостерігається поступове зниження інтенсивності поглинання розчину при збільшенні концентрації аніона та сталій концентрації ПНЦ^+ . Наявність діапазону насичення (відсутні спектральні зміни при додаванні надлишку протиіонів) та чіткої ізобестичної точки свідчать про утворення асоціату певного стехіометричного складу.

Приклад спектральних змін, що відбуваються, наведено на рис. 1 для системи «ПНЦ + Бромкрезоловий зелений (БКЗ)». Складний характер спектральних змін пов'язаний з утворенням асоціатів різного складу (на що вказують криві 7–10) і навіть малорозчинних агрегатів: в розчині при певних концентраціях аніона барвника помітно поява каламуті (крива 11).

Визначення складу та розрахунок рівноважних констант асоціації проводили методом Л.П. Адамовича [2].

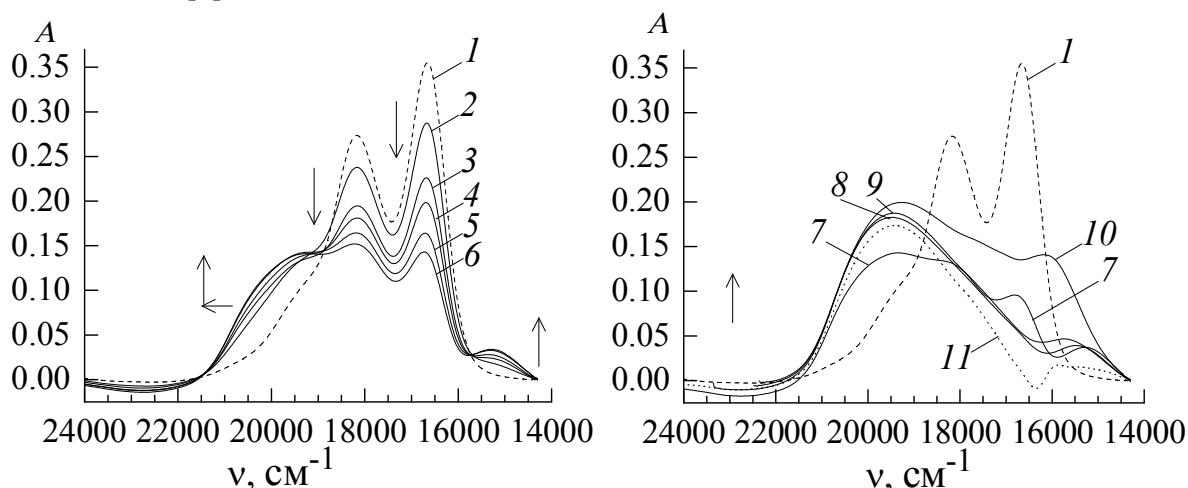


Рис. 1. Спектри поглинання в системі «ПНЦ + БКЗ». Вміст, моль/л: ПНЦ: 1...11 – $4.9 \cdot 10^{-6}$; БКЗ: 1 – 0; 2 – $1.0 \cdot 10^{-6}$; 3 – $1.5 \cdot 10^{-6}$; 4 – $2.0 \cdot 10^{-6}$; 5 – $2.5 \cdot 10^{-6}$; 6 – $3.0 \cdot 10^{-6}$; 7 – $1.5 \cdot 10^{-5}$; 8 – $2.0 \cdot 10^{-5}$; 9 – $5.0 \cdot 10^{-5}$; 10 – $7.4 \cdot 10^{-5}$; 11 – $9.9 \cdot 10^{-5}$. рН 9.2. Розчини порівняння БКЗ у відповідній концентрації. Довжина поглинаючого шару 1.00 см.

Встановлено, що стехіометрія асоціатів залежить не лише від значення зарядів протиіонів, наприклад, $\text{ПНЦ}^+ \text{An}^-$ та $(\text{ПНЦ}^+)_2 \text{An}^{2-}$, а й від їх просторової будови. Так, ПНЦ з аніоном тетрафенілборату (ТФБ^-) утворює асоціат складу $(\text{ПНЦ}^+)_2 \text{ТФБ}^-$, а з восьмизарядним АРІІ асоціат має склад $(\text{ПНЦ}^+)_4 \text{АРІІ}^{8-}$. Утворення різномірних асоціатів між протиіонами можна пояснити, в першу чергу, електростатичною взаємодією. Так, асоціат з двозарядним аніоном є більш стійким ніж з однозарядним аніоном того ж самого барвника. Наприклад, для асоціатів $\text{ПНЦ}^+ \text{ФЧ}^-$ та $(\text{ПНЦ}^+)_2 \text{ФЧ}^{2-}$ сульфоталеїнового барвника фенолового червоного (ФЧ) величина $\lg K_{\text{as}}$ має значення 5.83 та 11.81, відповідно. Вплив замісників в органічних молекулах на стійкість асоціата залежить від його здатності змінювати геометрію молекули. У випадку, коли наявність замісника погіршує планарність молекули, знижується і значення $\lg K_{\text{as}}$ [3]. Залежність стійкості асоціату від планарності молекул протиіонів свідчить про суттєвий внесок дисперсійної взаємодії в стабільність асоціату. Підтвердженням цього є порівняно низьке значення $\lg K_{\text{as}} = 2.15$ для асоціата $(\text{ПНЦ}^+)_4 \text{АРІІ}^{8-}$, що можна пояснити

непланарністю молекули АРІІ. Таким чином, стійкість асоціату суттєво залежить від ступеню планарності протионів, адже вона сприяє асоціації за рахунок підсилення прояву π -електронних взаємодій хромофорів.

Для підтвердження встановлених закономірностей було досліджено асоціацію барвників з гумусовими кислотами (ГК), що є природними поліелектролітами. При додаванні збільшуваних концентрацій ГК до розчину з постійною концентрацією ПНЦ⁺ також спостерігається зниження інтенсивності поглинання барвника, що свідчить про взаємодію ПНЦ⁺ з ГК (рис. 2).

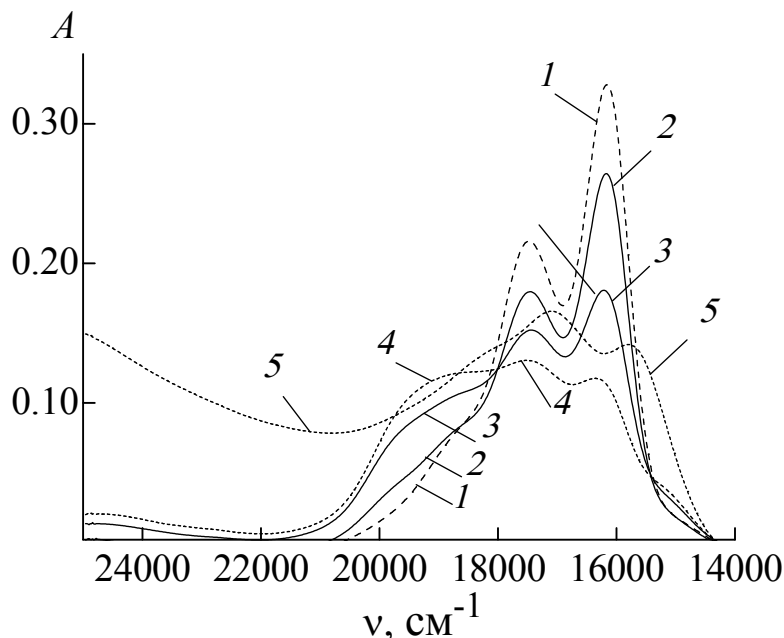


Рис. 2. Зміна поглинання ПНЦ (1) при додаванні ГК (2–5) до водного розчину ПНЦ. Вміст ПНЦ $4.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1–5). рН 6.9. Співвідношення кількостей ГК, що додаються, $5:4:3:2 = 100:10:5:2$.

Як можна бачити, при додаванні вже 2 мл розведеної в 10 разів витяжки ГК відбувається відчутне зниження оптичної густини поглинання барвника (спектр 2). При доволі великих кількостях ГК (спектр 5) помітний прояв власного поглинання ГК в області 21000 cm^{-1} і більше.

Спектральні зміни спостерігались при додаванні ГК до нейтральної форми тіазінового барвника нейтрального червоного (НЧ), що можна пояснити дисперсійною взаємодією ГК з НЧ. В обох випадках ступінь спектральних змін залежить від типу ґрунту з якого було отримано ГК. Подальші дослідження взаємодії ГК з різними типами барвників корисні з метою оцінки складу природних ГК.

1. *Shapovalov S.A.* The Association Processes of Protolytic Forms of Dyes in Solutions. Dissimilar Association : monograph. – Kharkiv, 2014. – 250 p.

2. *Шаповалов С.А., Свищѐва Я.А., Ларин В.И.* Разнородная ассоциация пинацианола в водных растворах и влияние на неё ионогенных поверхностно-активных веществ // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, № 4. – С. 37–42.

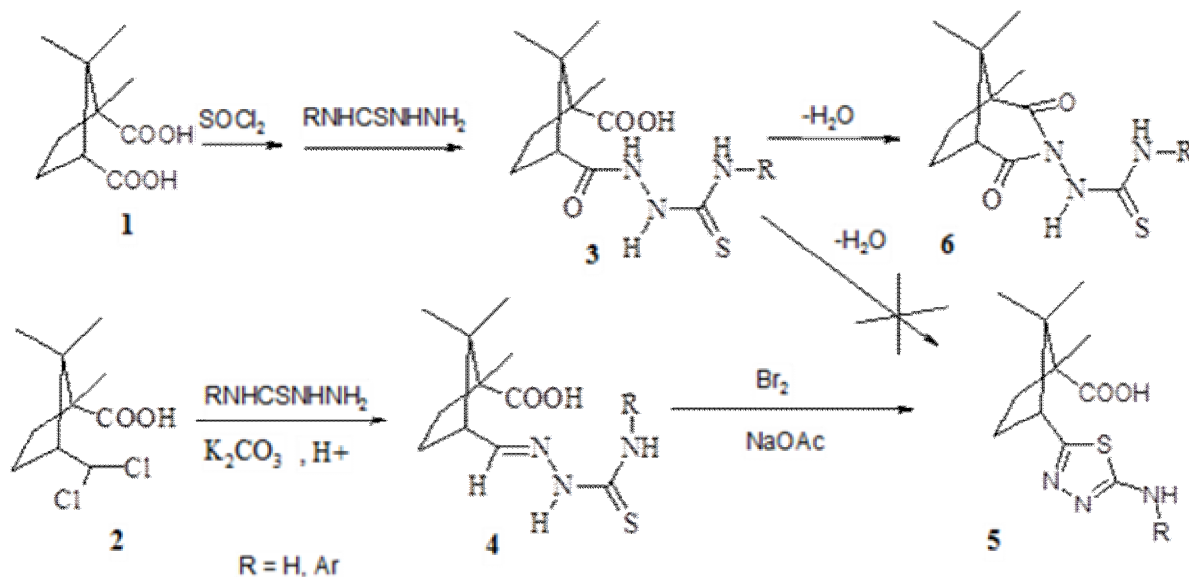
3. *Шаповалов С.А., Свищѐва Я.А.* Разнородная ассоциация анионов ализаринового красного С в водном растворе // Известия Вузов. Химия и химич. технология. – 2011. – Т. 54, № 10. – С. 35–40.

СИНТЕЗ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПОХІДНИХ 1,2,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ З ФРАГМЕНТОМ 2- АМІНО-1,3,4-ТІАДІАЗОЛУ

Цапко Є.О., Ситнік К.М.

Національний фармацевтичний університет, evgentsapko@ukr.net

У попередніх дослідженнях нами синтезовані похідні 1,2,2-триметилциклопентанової кислоти з гетероциклічними фрагментами, що виявляють діуретичну[1,2] та гіпоглікемічну[3] активності. Метою даної роботи було розширення зазначеного ряду сполук за рахунок похідних 2-аміно-1,3,4-тіадіазолу, для яких, як відомо, характерна антидіабетична, антимікробна, фунгіцидна та протизапальна та активності [4-6]. Вибір 2-аміно-1,3,4-тіадіазолу, також, обумовлений його синтетичною доступністю.



Нами було апробовано два підходи для синтезу 3-(5-R-аміно-[1,3,4]тіадіазол-2-іл)-1,2,2-триметилциклопентанкарбонowych кислот 5, на основі (±)-камфорої 1 та (±)-цис-3-дихлорметил-1,2,2-триметилциклопентанкарбонОВОЇ 2 кислот. Так, ацилювання 4-R-тіосемікарбазидів (±)-камфорої кислотою приводить до сполук 3, дегідратація яких не приводить до цільових тіадіазолів 5, а перебігає із замиканням імідного циклу (±)-камфорої кислоти з утворенням тіосечовин 6.

Взаємодію кислоти 2 з 4-R-тіосемікарбазидами проводили в лужному середовищі. При наступному підкисленні виділені тіосемікарбазони 4. Окисна циклізація сполук 4 бромом [7] приводить до тіадіазолів 5.

Сполуки 3-6 є білими кристалічними речовинами з чіткими температурами плавлення, їх будова доведена методом ПМР-спектроскопії, чистоту контролювали хроматографічно.

1. Гриценко І.С., Цапко Є.О., Красільнікова О.А., Бушля Н.Е. Синтез та діуретична активність похідних похідних (±)-1,2,2-триметил-3-(2-R-4-оксо-1,2,3,4-тетрагідрокіназолін-3-іл-карбамоїл)-циклопентан-1-карбонОВОЇ кислоти // Вісник фармації. –2007. - Вип. 3(51). - С. 12-17.

2. Николаев В.А., Самура Б.А., Гриценко И.С., та ін. Исследование диуретической активности N-замещенных α-амидов (±)-камфарной кислоты // Запорожский медицинский журнал. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 93-95.

3. Є.О. Цапко, І.С. Гриценко, Л.М. Малоштан та ін. Дослідження гіпоглікемічної активності та гострої токсичності похідних (±)-камфорої кислоти з хіназолін-4-оновим фрагментом // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – 2013. – Т. 13, №3. – С. 106 – 108.

4. *Lincy J., Mathew G., Prabha M.* A review on various biological activities of 1,3,4-thiadiazole derivatives // J. Pharm. Chem. Biol. Sci. – 2015. Vol. 3, No.3. - PP. 329-345.
5. *Arvind K., Singh K., Kshtiz J.* Review article on 1,3,4-thiadiazole derivatives and it's pharmacological activities / Int. J. Chem. Tech. Res. – 2011. - Vol. 3, No.3. - PP. 1380-1393.
6. *Martin A., Verma A.K.* Literature review on the biological activity of 1,3,4-thiadiazole // Univ. J. Pharm. - 2014, Vol. 3, No.5. - PP. 25-31.
7. *Panday A., Dewangan D., Verma S., Mishra A., Dubey RD.* Synthesis of Schiff base of 2-amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazole and its analgesic, antiinflammatory, antibacterial and antitubercular activity. Int. J. Chem.Tech. Res. – 2011. - Vol. 3, No.1. - PP. 178-184.

АСОЦІАЦІЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ ЧАСТИНОК З БАРВНИКАМИ У РОЗЧИНАХ: ВПЛИВ ІОННИХ ТА НЕІОННИХ ПАР

Шаповалов С.А., Самойлов Є.О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Утворення різнорідних асоціатів барвників в розчинах і рідинних середовищах вивчається останнім часом [1]. Раніше [2, 3] нами розглядалася іонна асоціація між барвниками, а також взаємодії барвників з металокомплексними іонами у водних розчинах. У даній роботі уявлялося важливим більш детально з'ясувати, якою мірою іонні (додecilсульфат натрію, ДДСН, і цетилпіридиній бромід, ЦПБ) та неіонні (третон Х-100) поверхнево-активні речовини (ПАР) впливають на асоціати катіону (St^+) пінаціанолу (ПНЦ) з аніонами комплексними феррумціанідними аніонами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ і $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (An^{i-}).

Методика дослідження взаємодій між барвниками з утворенням асоціатів висвітлена, зокрема, в роботах [2–5]. Вплив ПАР на асоціати вивчали в інтервалах концентрацій ЦПБ $1 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-4}$, ДДСН $1 \cdot 10^{-6} - 8.5 \cdot 10^{-3}$, третона Х-100 $1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, беручи до уваги значення критичної концентрації міцелюутворення (ККМ) відповідно $(6.6 - 9.0) \cdot 10^{-4}$, $8.1 \cdot 10^{-3}$ і $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Нами експериментально встановлено, що у міру додавання зростаючих кількостей $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ або $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до незмінного вмісту пінаціанолу у розчині, катіон St^+ зменшує світлопоглинання. Крім того, з'являється нова короткохвильова смуга з максимумом 475 нм (21050 см^{-1}) (рис. 1). Зміни оптичної густини (A) відбуваються при порівняно невеликих вмістах An^{i-} , які навіть менше, ніж вміст St . Характер спектральних змін у системах « $\text{An}^{i-} + \text{St}^+$ », вочевидь, пов'язаний з можливістю утворення сполук різної стехіометрії. На це вказує, поряд зі спектральними змінами, й експериментально встановлений факт появи в розчині твердої фази при більш високих концентраціях протиіонів ($\geq 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л St^+ і $\geq (1-3) \cdot 10^{-4}$ моль/л An^{i-}).

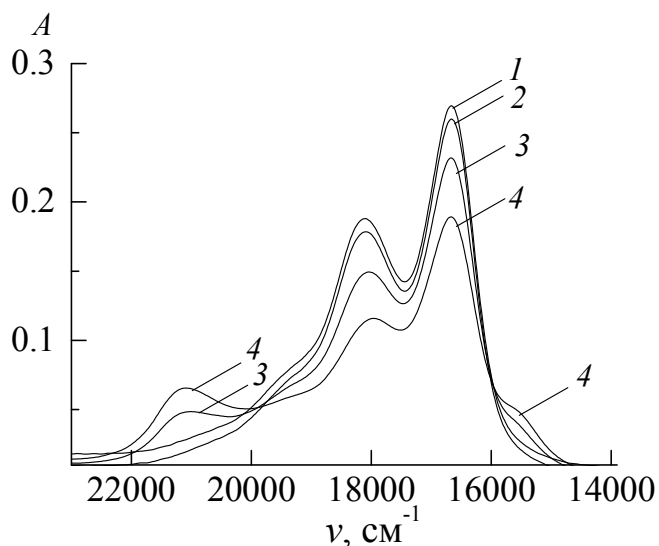


Рис. 1. Зміни світлопоглинання в системі «ПНЦ + $K_4[Fe(CN)_6]$ ». Концентрації, моль/л, ПНЦ: $-3.8 \cdot 10^{-6}$ (1–4); $K_4[Fe(CN)_6]$: 0 (1); $2.0 \cdot 10^{-6}$ (2); $4.0 \cdot 10^{-6}$ (3), 4 – $2.0 \cdot 10^{-5}$ (4). Товщина шару, що поглинає – 1 см, рН 6.9. Розчини порівняння – вода.

Розраховані значення стандартної ентальпії утворення асоціатів (напівемпіричний метод РМ6) свідчать про їх різну енергетичну «вигідність». Утворення сполук типу $(Ct^+)_2 \cdot An^{i-}$ і $(Ct^+)_3 \cdot An^{i-}$ більш вигідніше для аніону $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Добавки ДДСН, ЦПБ або тритона X-100 до асоціатів « $An^{i-} + Ct^+$ » спричиняють відновлення контуру смуги поглинання ПНЦ, що свідчить про руйнування асоціатів. Найбільш повне руйнування асоціату відбувається в при концентраціях ПАР, наближених до значення ККМ. Так, вихідний контур спектру поглинання суміші $K_4[Fe(CN)_6]$ з ПНЦ⁺ (крива 2 на рис. 2) в міру збільшення концентрації тритона X-100 істотно змінюється (криві 3, 4) і в підсумку (крива 5) нагадує собою світлопоглинання ПНЦ в мицелярному середовищі ПАР.

Аналогічні зміни відбуваються в системах « $An^{i-} + Ct^+ + ЦПБ$ », « $An^{i-} + Ct^+ + ДДСН$ ». Характерною загальною рисою є те, що в мицелах іонних ПАР барвник має більшу інтенсивність забарвлення, ніж у воді.

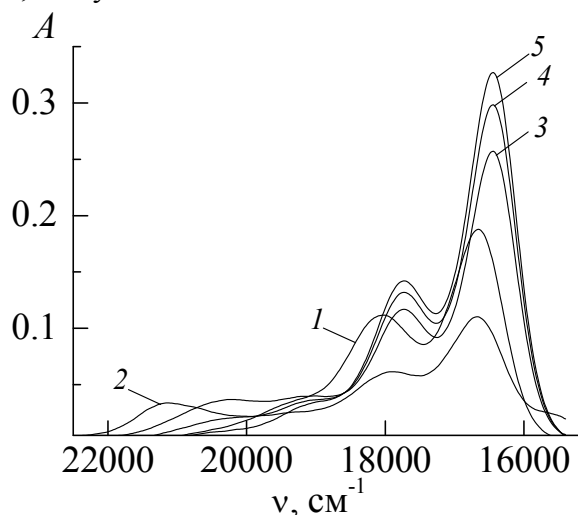
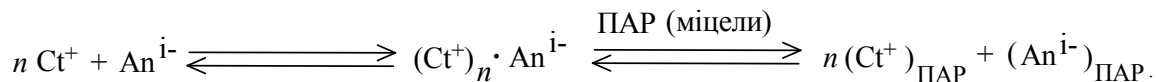


Рис. 2. Зміни світлопоглинання в системі « $K_4Fe(CN)_6$ + ПНЦ + тритон X-100». Концентрації, моль/л, ПНЦ: $2.9 \cdot 10^{-6}$ (1–5); $K_4[Fe(CN)_6]$: 0 (1); $1.2 \cdot 10^{-5}$ (2–5); тритон X-100: 0 (1, 2); $6.2 \cdot 10^{-5}$ (3); $8.8 \cdot 10^{-5}$ (4); $2.1 \cdot 10^{-4}$ (5). Товщина шару, що поглинає – 1 см, рН 6.9. Розчини порівняння – вода.

Особливістю руйнування асоціатів є те, що при добавках ЦПБ або тритона Х-100 спектральні зміни фіксуються при менших вмістах ПАР, ніж при додаванні аніонного ПАР: концентрації ДДСН систематично вище, ніж концентрації ЦПБ або неіонної ПАР., нерівноцінність впливу ПАР на асоціати пов'язана, вочевидь, з тією обставиною, що вищенаведені значення ККМ у ЦПБ або тритона Х-100 значно менше, ніж у ДДСН. У міцелах іонних ПАР ферумціанідні аніони вже не утворюють асоціату з катіоном барвника. Іони практично ізольовані один від одного і солюбілізовані міцелами відповідного ПАР:



Подібні ефекти виявлені раніше для катіон-аніонних асоціатів різних класів барвників: оксиксантенів [4, 6], сульфоталеїнів [4, 7], алізаринів [8]. Отримані результати підтверджують рівноважний характер утворення катіон-аніонних асоціатів сполук і узгоджуються з існуючими уявленнями про природу різнорідних асоціатів барвників.

1. *Shapovalov S.A.* The Association Processes of Protolytic Forms of Dyes in Solutions. Dissimilar Association : monograph. – Kharkiv, 2014. – 250 p.

2. *Шаповалов С.А., Самойлов Е.А.* Особенности гомо- и гетероассоциации катиона пинацианола в водном растворе // Изв. Академии наук. Сер. химическая. – 2008. – № 7. – С. 1379 – 1389.

3. *Шаповалов С.А., Самойлов Е.А.* Об ионной ассоциации красителей в водных растворах и в присутствии ионогенных поверхностно-активных веществ // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, № 5. – С. 92-97.

4. *Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A., Pereversev A.Yu., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Mchedlov-Petrosyan N.O.* Association of Indopolycarbocyanine Cations with Anions of Sulfphonephthalein and Xanthene dyes // J. Braz. Chem. Soc. – 2005. – V. 16, № 2. – P. 232 – 240.

5. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А., Ларин В.И.* Ассоциация пинацианола с анионами сульфоталеиновых и оксиксантеновых красителей в водных растворах // Укр. хим. журнал. – 2002. – Т. 68, № 4. – С. 107 – 110.

6. *Шаповалов С.А., Гладков Е.С., Чёрная Т.А.* Влияние ионогенных поверхностно-активных веществ на ионные ассоциаты тетрабромфенилфлуорона // Журн. прикл. химии. – 2004, Т. 77, № 6. – С. 981 – 984.

7. *Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С.* Ионная ассоциация катиона пинацианола в водных растворах в присутствии анионных поверхностно-активных веществ // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 71 – 76.

8. *Шаповалов С.А.* Ионная ассоциация с участием анионов ализаринового красного С в водных растворах с добавками ПАВ // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 8. – С. 1484 – 1490.

ХІМІЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК

CROSSLINKED POLYURETHANES NANOSTRUCTURED

Laskovenko N.N.¹, Protasov A.A.², Lebedev E.V.¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
nilla.laskovenko@gmail.com

²Institute of Hydrobiology of National Academy of Sciences of Ukraine

GOAL OF THE WORK. Investigation of the process of modification of network polyurethanes with organic-inorganic oligomers to produce nanostructured polymeric mater

REAL RESEARCH. Polyurethane based on polyether (PUP) and polyester (PUS) an aromatic polyisocyanate was used as the polymer matrix. Nanostructured organic-inorganic oligomer (NONO) was used as a modifier. NONO has the siloxane structure, and was obtained by classical reaction of hydrolysis-polycondensation of phenyltriethoxysilane with tetraethoxysilane.

RESEARCH METHODS - functional chemical, IR spectroscopy, transmission-optical microscopy, X-ray, optical microscopic analysis. State Standard methods for determining the properties of paints.

RESULTS.

It was shown that modified polyurethanes exhibit improved physical and mechanical properties (Table 1). It was found that the studied materials are water-resistant and resistant to aggressive environments (Fig.1, 2). Investigations on possibility of using the materials as antifouling coatings were performed. For this purpose, biostability of modified polyurethane was determined and new antiseptics: Titanium - Boron -, amino-containing compounds were used. Studies have shown that polyurethane, which was modified with nano-structured organic-inorganic oligomer, and which has polyesters as hydroxyl-containing component, showed biological stability to the action of bacteria degraders [2]. Studies show the stability of the structure of the films after exposed to cultures of corrosive bacteria (fig.3). Studies of experiental substrates with different polyurethane coatings in the conditions of the Kanev Reservoir showed that they have some antifouling properties (Fig. 4, 5). The dynamics of the intensity of fouling of substrates (in points) for the different exposures: -control (k) and the average values for samples PUNONO coating shows the presence of antifouling properties in the modified NONO.

Table 1.

Physical -mechanical characteristics of the modified polyurethane

Title index	Name of polyurethane		
	PUP	PUS	PUS NONO
Hardness relative units, Not less then	0,30	0,45	0,50
Blow cm, not less than	50	50	50
Bending mm, not less than	1	1	1
Adhesion, rating, not more	2	1	1
σ , MPa, not less	23,9	34,0	36,8
ϵ , %, not less	150,0	90,0	85,0
Mass fraction of the gel fraction, %, not less	95,0	88,5	88,5

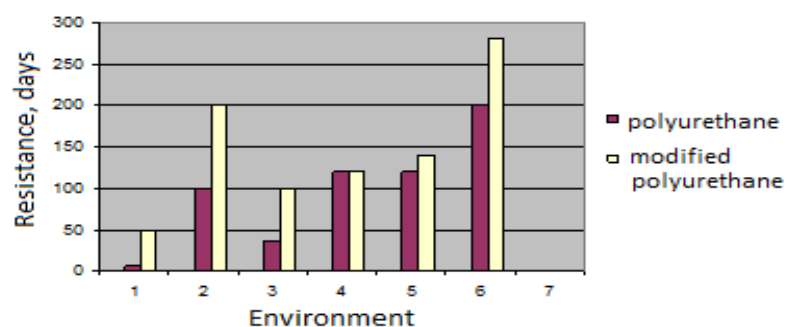


Fig. 1. -Stable PU coatings in fresh water:

1 PUS; 2 PUS +Zn(60%); 3 PUS +Zn(60%) + NONO (1%);
4 PUP; 5 PUP + Zn(60%); 6 PUP+ Zn(60%) + NONO

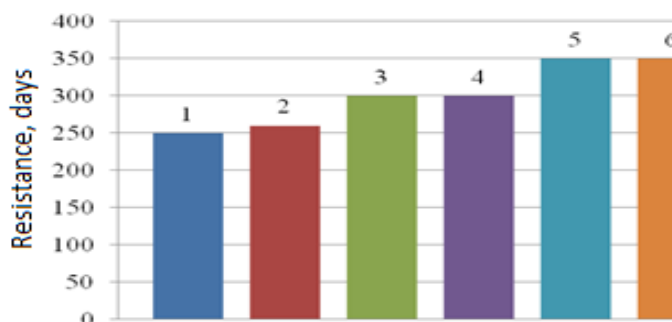


Fig. 2- Resistance of polyurethane in the presence of corrosive environments.

Water: 1-distilled, 2-Maritime; 3 - 20% solution of NaOH; 4 - 20% solution of H_2SO_4 ; 5- 20% solution of $CuSO_4$; 6 - 30% solution of NH_4OH

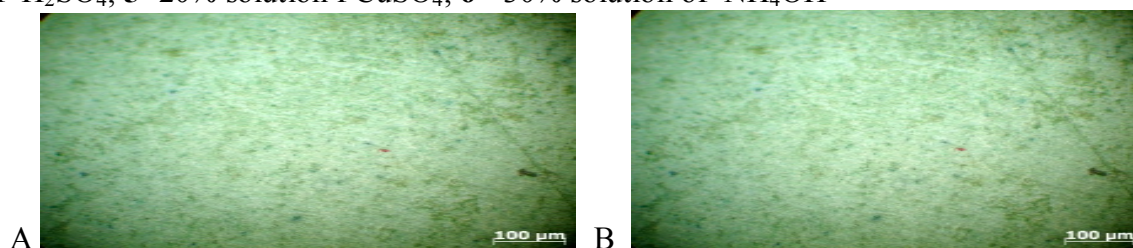


Fig.3 - Transmissionno-optical microscopy photos

A- PU film: a – source; B - after microbiological investigations



Fig.4. Fouling by zooperiphyton of control from vinyl plastic



Fig. 5. Absence of fouling on the plates which were coated samples

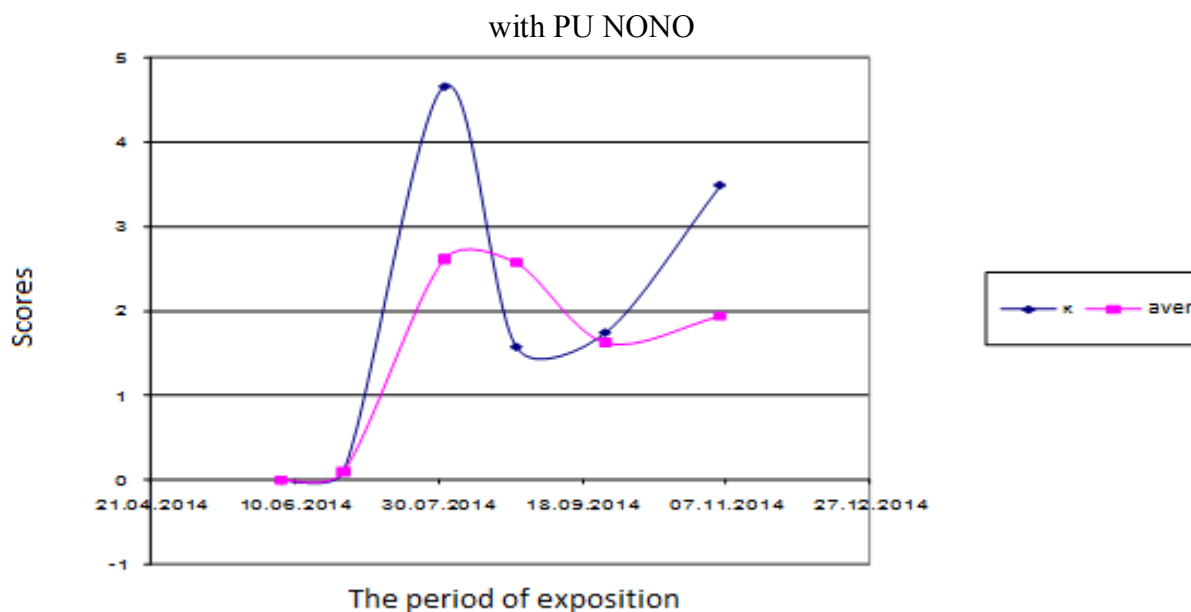


Fig.6 - Dynamics of intensity of fouling of substrates (in points) for the different exposures: - control (k) and average value for Sample of PUNONO coatings

CONCLUSIONS

Nanostructured polyurethanes were prepared by the modification of polyurethanes by nanostructured organic-inorganic oligomers. Their properties, including antifouling, were investigated. It was investigated and shown, that In time of mass development of zooperiphyton (molluscs, sponges, Dresden and others), The intensity of fouling of studied coatings was only 30% of control of nanostructured polyurethanes in this direction may be promising.

1. В.П.Кузнецова, Ласковенко Н.Н, Омельченко С.И.// Композиц. полим. материалы. 2000. – 22, №2. – С. 87-93.

2. Ласковенко Н.Н., Коптева Ж.П Кузьменко Н.Я. и др. // Журнал “Полимер”.-Киев.- 2015.- № 3.- С.249-255

ПІНОПОЛІУРЕТАНИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ПРИРОДОВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ

Ахранович О.Р., Марковська Л.А., Савельєва О.О., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, elena_akh@ukr.net

Полімери на основі поновлюваної сировини привертають особливу увагу дослідників завдяки двом основним причинам: насамперед це екологічне питання і розуміння того, що нафторесурси не є нескінченними [1]. Великою проблемою сьогодення є необхідність створення полімерних матеріалів за екологічно безпечними технологіями, що не наносять шкоди здоров'ю людини в процесі експлуатації та не забруднюють навколишнє середовище після закінчення терміну їх використання (здатні до деструкції під впливом факторів оточуючого середовища). Раніше нами [2] синтезовані нові пінополіуретани, до складу макроланцюга яких одночасно введені рослинні олії і полісахарид для збільшення вмісту складової природного походження і, відповідно, здатності до деградації в умовах навколишнього середовища при збереженні основних експлуатаційних властивостей.

Розвиток даного напрямку обумовив необхідність створення нових пінополіуретанів з високим вмістом природно-відновлювальних компонентів (рослинної олії та екзополісахаридів), здатних до прогнозованого терміну розкладання (за рахунок

компонентного складу та співвідношення складників) під дією деструкуючих факторів навколишнього середовища після закінчення терміну їх експлуатації.

Синтез ППУ на основі рицинової олії (РО) та екзополісахаридів проводили у дві стадії. Перша стадія – синтез ізоціанатного прекурсор - продукту взаємодії 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату і РО (мольне співвідношення 3:1), друга – отримання ППУ. Спінювання здійснювалося за рахунок діоксиду вуглецю, що виділяється при взаємодії діізоціанату з водою через стадію утворення та розкладу карбамінової кислоти.

Таблиця 1

Склад ППУ на основі РО та екзополісахаридів

№ зразка	ППУ	Вміст складових, мас.%		
		РО	Кс	БЦ
1	ППУ/РО/Кс _н	41	9	-
2	ППУ/РО/Кс _н	35	23	-
3	ППУ/РО/Кс _н	30	33	-
4	ППУ/РО /Кс _н	27	41	-
5	ППУ/РО/Кс _г	41	9	-
6	ППУ/РО/Кс _г	35	23	-
7	ППУ/РО/Кс _г	30	33	-
8	ППУ/РО/БЦ	41	-	9
9	ППУ/РО/БЦ	36	-	20
10	ППУ/РО/БЦ	35	-	23

Об'єкт порівняння - ППУ-матриця (зразок 11) - ППУ без вмісту РО та екзополісахаридів.

Досліджено фізико-механічні властивості, гідролітичну деструкцію та деструкцію в ґрунті синтезованих ППУ.

Як видно з таблиці 2, введення Кс (як нативного, так і у вигляді водного гелю) в ППУ приводить до збільшення міцності зразків 1-7 в (1,1 - 1,74) разів, значного збільшення вологопоглинання (фактор, який сприяє життєдіяльності мікроорганізмів і, відповідно, процесам деструкції під дією агресивних факторів довкілля), зменшення паропроникності у порівнянні з ППУ-матрицею. Збільшення концентрації Кс впливає на міцнісні характеристики і приводить до незначного зменшення показників (зразки 3, 4 та 7). Введення БЦ в ППУ приводить до збільшення міцності, підвищенню вологопоглинання та зменшенню паропроникності.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості синтезованих ППУ

№ зразка ППУ	Руйнівна напруга, МПа	Паропроникність, П _і , мг/см ² год	Вологопоглинання, %
1	0,250	3,19	1,24
2	0,360	2,70	1,60
3	0,330	2,90	1,98
4	0,310	2,98	2,24
5	0,345	3,60	1,30
6	0,400	3,60	1,50
7	0,300	3,52	1,77
8	0,320	2,30	0,83
9	0,352	2,10	2,43
10	0,350	3,20	2,51
11	0, 230	4,35	0,027

Показано, що отримані ППУ на основі рицинової олії та екзополісахаридів мають міцнісні характеристики в межах експлуатаційних вимог до таких матеріалів, варіювання співвідношення компонентів дає можливість одержувати матеріали з необхідним комплексом властивостей.

Дослідження деструкції в ґрунті синтезованих ППУ проводили у відповідності з методикою, що дозволяє моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах. Оцінку результатів деградації в ґрунті проводили розраховуючи втрату маси зразками через певні проміжки часу в ході експерименту. Результати дослідження наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Оцінка деградації зразків ППУ/РО/екзополісахариди після гідролітичної деструкції та інкубування в ґрунт в модельних умовах

№ зразка ППУ	Втрата маси, %					
	0,1 н НСІ	0,1 н КОН	місяці			
			1	4	8	10
1	1,59	1,25	2,75	7,89	8,41	8,50
2	3,62	2,97	11,6	20,09	20,25	20,54
3	6,86	11,85	21,9	31,55	32,45	33,40
4	10,23	34,44	33,5	41,87	42,27	42,95
5	21,6	7,82	12,3	16,33	16,33	16,97
6	18,7	31,56	29,7	32,86	33,57	34,87
7	35,33	45,47	35,5	37,5	39,83	40,19
8	0,3	1,75	2,9	6,96	7,20	7,27
9	3,1	3,27	4,16	14,5	14,51	14,69
10	1,39	4,17	11,0	15,04	15,14	15,45
11	1,92	1,96	0,0	0,15	0,17	0,19

Як видно з таблиці 3 зразки 1-7 деградують значно більше, ніж ППУ-матриця. Через 30 днів інкубації в ґрунті втрата маси зразками 5-7 фактичний вміст Кс в ППУ. Після 10-ти місячної інкубації ґрунті втрата маси ППУ-матрицею незначна (0,19 %), зразки на основі Кс втрачають від 8 до 40 %, що в 40 – 200 раз перевищує втрату маси ППУ-матрицею. Зразки 8-10 на основі БЦ втрачають від 7 до 15,5%, що в 37 – 81 раз перевищує втрату маси ППУ-матрицею.

Деструкція полімерів в навколишньому середовищі відбувається переважно за рахунок гідролітичного розщеплення. Для дослідження процесів гідролітичної деструкції синтезовані ППУ занурювали в 0,1 н розчини НСІ і КОН. Дані втрати маси зразками після гідролізу (таблиця 3) вказують на те, що всі зразки ППУ в значній мірі піддаються як кислотному, так і лужному гідролізу. Високі значення втрати маси Кс-вмісними ППУ, що значно перевищують втрати маси ППУ на основі БЦ і ППУ-матриці (в 0,8-18 раз в кислому середовищі та в 0.6-24 раз в лужному) вказують на те, що Кс ініціює процес деструкції. Наведені факти підтверджують здатність ППУ на основі рицинової олії та екзополісахаридів до деградації в умовах довкілля, ключем до якої є наявність у їх складі природних компонентів.

Таким чином, досліджено здатність до деградації нових ППУ різних складів з високим вмістом природно-відновлювальних компонентів. Показано, що варіювання природи і співвідношення компонентів, які використовуються у синтезі ППУ дозволить отримувати нові композиційні матеріали без зниження їх експлуатаційних характеристик та з регульованим ступенем деградації в умовах довкілля по закінченню терміну використання.

1. Yu L., Dean K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources // Prog. Polym. Sci. – 2006. - Vol. 31. – P. 576-602.

2. Савельев Ю.В., Ахранович Е.Р., Марковская Л.А., Янович И.В., Дмитриева Т.В. Пенополиуретаны на основе растительных масел и полисахаридов природного происхождения// Доповіді НАН України. – 2015. - №2. - С. 123-129.

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОКИСНОЇ МОДИФІКАЦІЇ КРОХМАЛЮ

Голодаєва О.А.

Донецький національний медичний університет, elena.gologaeva@gmail.com

Крохмаль є природним, накопичувальним, відновлювальним та біодеструктним полімером з унікальними фізико-хімічними властивостями. Молекули полісахариду знайдені в плодах, насінні, стеблах, бульбах і коренів багатьох рослин. Він існує в шести структурних формах, що включають лінійні, розгалужені та циклічні молекули. Різна їх кількість і організаційний розподіл призводить до різних композицій крохмалю, що впливають на його фізичні та хімічні властивості. Структурне розмаїття суттєво змінює такі властивості, як розчинність у воді, стабільність суспензії в кислих та лужних середовищах, здатність до окиснення та гідролізу. Для покращення та розширення меж застосування, доступні вільні гідрофільні гідроксильні групи крохмалю заміщують гідрофобними групами за рахунок утворення етерного/естерного зв'язку при C5 атомі Карбону глюкопіранозного фрагменту [3]. Виділяють три основних методів хімічної модифікації крохмалю, а саме: окиснення, етерифікація та естерифікація [1-3].

Внаслідок модифікації крохмалю спиртами дозволило отримати м'які нейонногенні поверхнево-активні речовини. Такі модифікати здатні проявляти високу схильність до адсорбції, піноутворювання і утворювати стабільні емульсії, що не піддаються гідролізу у лужному середовищі [4].

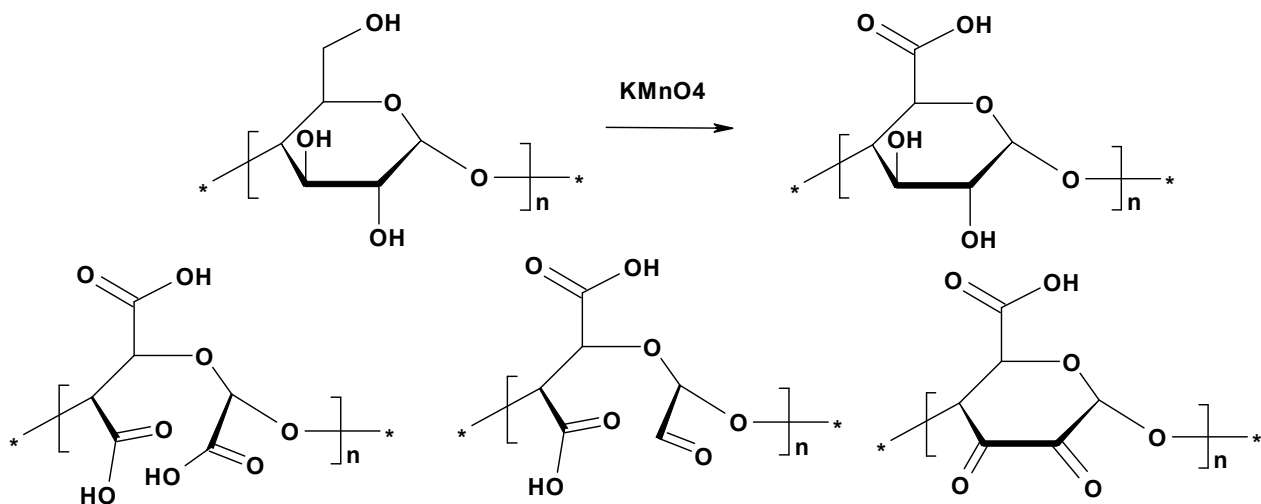
Продукти модифікації циклодекстрину застосовувався в якості лікарського носія або потенційного лікарського засобу для лікування деяких захворювань, а саме атеросклерозу [1].

Естери крохмалю отримують звичайними або подвійними модифікаційними методиками, які мають суттєві недоліки і є доволі дорогими [2]. Тим не менш, дослідження взаємодії крохмалю з карбоновими кислотами та їх похідними представляє собою перспективну модель для дослідження крохмаль-зв'язуючого та глікоген-зв'язуючого доменів з кислотами, які прямо чи опосередковано зв'язуються глікогеном під час метаболізму. Такі домени відіграють важливу роль в біосинтезі гліколіпідів, глікопротеїнів, глікозаміногліканів, гіалуронату і протеогліканів [2, 5].

Основні бактеріальні атипові похідні цукрів, що виявляються у деяких патогенних бактерійних штамів, але відсутні в людському обміні речовин, використовуються в диференціації між патогенними мікроорганізмами і клітинами-господарів, для цільового виявлення наркотиків та для розробки вакцин на основі вуглеводів [2, 5].

З основних методів хімічної модифікації поверхневе хімічне окиснення представляється більш перспективними методом хімічної модифікації, і має найбільший потенціал для подальшого розвитку в порівнянні з іншими методами хімічної модифікації. Продукти окисної модифікації здатні до кращої розчинності, кристалізації, комплексоутворення у порівнянні із неокисненими аналогами [5].

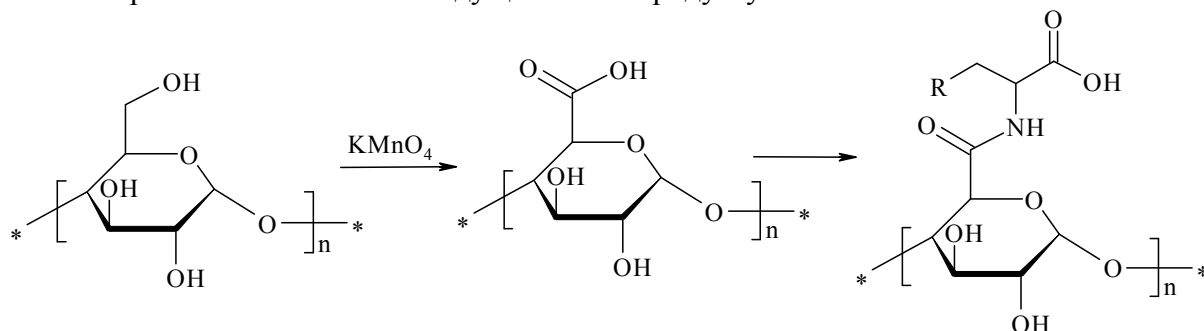
Під час окиснення гідроксильні групи молекул крохмалю спочатку окислюються в карбонільні групи, потім в карбоксильні групи. Таким чином, вміст карбонільної і карбоксильної груп в молекулі вказує на ступінь окиснення крохмалю. В якості окисників крохмалю використовують різноманітні агенти, такі як натрію гіпохлорит, перекис водню, озон, натрію перйодат та калію перманганат. Окислені амілози з високим ступенем окиснення і змістом карбоксильного були успішно отримані за допомогою двоступеневого методу окиснення з використанням пероксиду водню в якості окислювача і сульфату міді в якості каталізатора. Однак розчинність окислених амілози в воді була значно поліпшена за рахунок вводяться карбоксильних груп [4-5].



Модифікація з використання калію перманганату в кислих умовах призводить до повного окиснення гідроксильних груп. Такі продукти проявляють високу ступінь кристалізації та здатність до утворення стійких комплексів. В нейтральному та лужному середовищах калій перманганат окислює переважно С5 гідроксильну групу амілопектину [5].

Метою даної роботи є дослідження особливості модифікації окисненого крохмалю амінокислотами. Реакцію проводили в широкому діапазоні температури між 50 до 120 °С і рН 5-10. Було встановлено, що оптимальним режимом температури є 70-80°С, та рН середовища 7-8. Збільшення кислотності середовища підвищило швидкість процесів зшивання та ступеня полімеризації. Під час окиснення використовували перманганат калію в молярною концентрацією 0,1М, 0,2М, 0,5М, та 1,0М в кислому, лужному та нейтральному середовищі. Для всіх концентрацій окисника, в кислому середовищі спостерігалася значна деструкція амілопектину нативного крохмалю; ступінь полімеризації зменшувався втричі; кислотне число було найбільшим серед усіх випадків і становило 12%. Під час окиснення в нейтральному та лужному середовищі деструкція спостерігалась в меншому ступені, однак слід відзначити прояв суттєвої ретроградації продуктів модифікації, що пов'язано із збереженням довжини полімерного ланцюга; кислотне число зменшувалося в незначній мірі і становило 10% для 1М розчинів окисника.

Наявність каталізатору міжфазного переносу в усіх випадках сприяв збільшенню швидкості основної реакції, а наявність декстрину та α -циклодекстрину у нативному крохмалі сприяла збільшенню виходу цільового продукту.



Значні відмінності були отримані в відношенні ступеня набухання, розчинності, властивостей склеювання і текстурних властивостей крохмалів при окисненні у порівнянні із модифікованими не окиснених зразків. Дані модифікати показали більш низькі температури переходу та для ретроградних гелів у порівнянні з желатинізовани гелями тих же типів крохмалю. Така відмінність позитивно вплинуло на процеси очищення, виділення та ідентифікації кінцевого продукту. У міру збільшення вмісту амілози зміст амілопектину в крохмалі знижується при окисненні.

Навпаки, зшиті амілопектини виявили здатність до утворення стійких плівок, але не здатні були розчинятися взагалі. Для попередження ретроградації в реакційну суміш додавали антиретрогради (CaCl_2 , NaCl), йони яких ідентифікували в плівках.

Отже, після проведеного дослідження вдалося синтезувати модифікований крохмаль, що володіє більшим ступенем кристалізації, більшою розчинністю, меншим ступенем набухання та ретроградації, який є перспективним наповнювачем біологічно активних препаратів.

1. *Ao M, Chen Y.* Effects of M β CD on Lipoxygenase-Induced LDL Oxidation. // *Chem Pharm Bull (Tokyo)*. – 2017. – Vol. 65, № 2. – P. 200-203.
2. *Hong J.* Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review./ *J. Hong, X.A. Zeng., C.S. Brennan, M. Brennan, Z Han.* // *Foods*. – 2016. – Vol. 5, №3. – P. 50-65.
3. *Lin Z.R.* Enhancement of ethanol–acetic acid esterification under room temperature and non-catalytic condition via pulsed electric field application. / *Z.R. Lin, X.A. Zeng., S.J. Yu., D.W. Sun* // *Food Bioprocess Technol.* – 2012. – Vol. 5. – P. 2637–2645.
4. *Takahashi F, Igarashi K, Hagihara H.* Identification of the fatty alcohol oxidase FAO1 from *Starmerella bombicola* and improved novel glycolipids production in an FAO1 knockout mutant. // *Appl Microbiol Biotechnol.* – 2016. – Vol. 100, N 22. – P. 9519-9528.
5. *Vanier NL.* Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review / *NL Vanier, SL Halal, AR Dias, E da Rosa Zavareze* // *Food Chem.* – 2017. - Vol 15. P. 1546-1559.

ВПЛИВ БУДОВИ ДІЗОЦІАНАТУ НА МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ІЗОЛЬОВАНИХ МОЛЕКУЛ ТА ЇХ ДИМЕРНИХ АСОЦІАТІВ

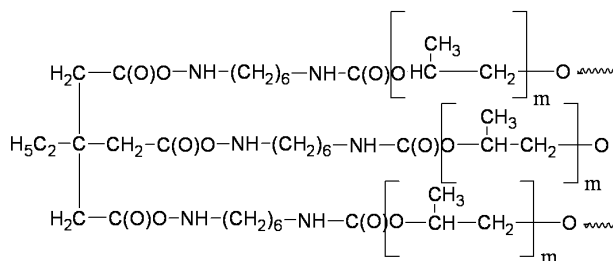
Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Безродний В.І., Антоненко О.І.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, lkosyanchuk@ukr.net

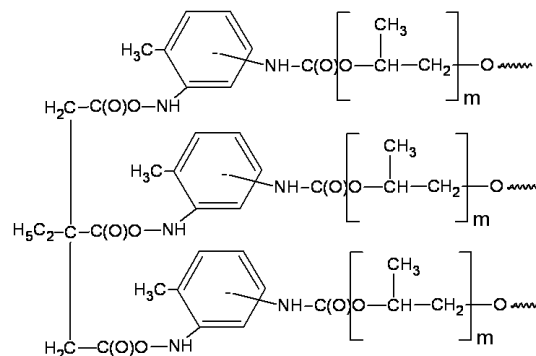
Серед вимог, що накладаються на полімерні матриці для твердотільних лазерних елементів на барвниках суттєвою є високе значення їхньої діелектричної проникності. Для еластичних поліуретанових матриць ця величина залежить від полярності як гліколевої, так і діізоціанатної компонент.

Для поліуретанових матриць на основі олігоксипропіленгліколю MM1000 і діізоціанатів різної будови - гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) і толуїлендіізоціанату (ТДІ), ПУ-1 та ПУ-2, відповідно, :

ПУ-1



ПУ-2



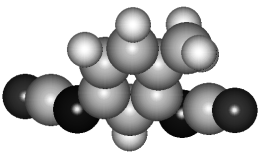
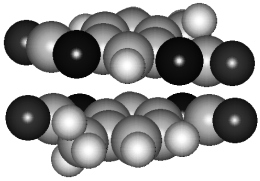
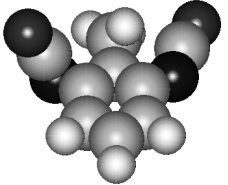
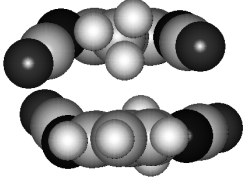
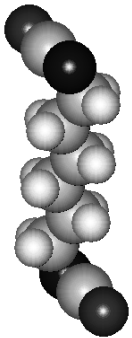
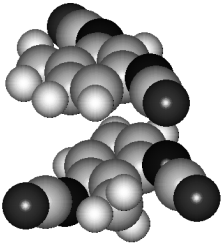
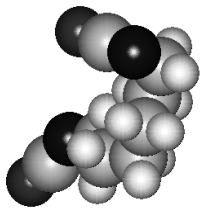
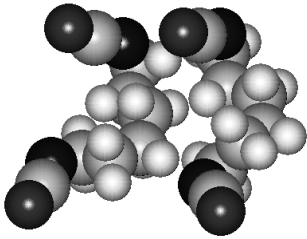
Дослідження впливу ізоціанатної компоненти на фотооптичні властивості барвників показали, що введення аліфатичного ГМДІ (ПУ-1) сприяє покращенню фотостійкості

барвника та збільшенню Стоксового зсуву у порівнянні з ПУ-2 на основі ароматичного ТДІ [1].

Значний вплив на властивості сегментованих поліуретанів мають процеси мікрофазового розшарування внаслідок асоціації фрагментів, пов'язаних з ізоціанатною складовою [2]. Для оцінювання впливу будови ізоціанату на полярність діізоціанатної компоненти аналізували молекулярні дипольні моменти μ діізоціанатів різної будови – гексаметилендіізоціанату та ізомерів 2,4- 2,6- толуїлендіізоціанату з використанням напів-емпіричного квантово-хімічного метода РМЗ з оптимізацією геометрії. Враховуючи вплив асоціації фрагментів було проведено аналіз молекулярних дипольних моментів як ізольованих молекул ТДІ і ГМДІ так їхніх димерних асоціатів.

Таблиця.

Молекулярні дипольні моменти ізольованих діізоціанатів та їхніх димерних асоціатів

Система	Конформація	μ , Д	Система	Конформація	μ , Д
2,4-ТДІ		2,34	2,4-ТДІ + 2,4-ТДІ		0,26
2,6-ТДІ		1,08	2,6-ТДІ + 2,6-ТДІ		0,11
ГМДІ-лінійний		0,98	2,4-ТДІ + 2,6-ТДІ		1,87
ГМДІ-скручений		3,97	ГМДІ+ГМДІ		6,71

Згідно одержаних даних, скручена конформація метиленового ланцюжка гексаметилендіізоціанату дозволяє утворитися асоціату з найвищим значенням молекулярного дипольного моменту на відміну від ізомерів ароматичного толуїлендіізоціанту. Таким чином, конформаційна гнучкість молекули гексаметилендіізоціанату є сприятливим фактором для досягнення високих значень полярності поліуретанової матриці.

Зроблені висновки корелюють з виміряним значеннями діелектричної проникності ПУ-1 і ПУ-2, які складають – 8.2 Д і 6,6 Д, відповідно.

Це, в кінцевому результаті, дозволяє прогнозувати покращення фотооптичних властивостей барвників при використанні ПУ-1 як матриці у твердотільному лазерному елементі.

1. *Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Безродная Т.И.* Влияние полярности полиуретановых полимеров на спектральные и фотофизические свойства феналеноновых красителей. Оценка дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях // Полімерний журнал. – 2015.- 37. № 4.- С.354-360.

2. *Штомпель В.І., Керча Ю.Ю.* Структура линейных полиуретанов.- К.: Наукова Думка, 2008.- 247 с.

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БІССФТАЛОНІТРИЛУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ДЛЯ СИНТЕЗУ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Файнлейб О.М.¹, Гусакова К.Г.¹, Мельничук О.Г.^{1,2}

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, fainleib@i.ua

²Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Останні наукові досягнення та сучасні технічні можливості і вимоги аерокосмічної, електронної та інших високотехнологічних галузей генерують величезний попит на нові полімерні композиційні матеріали.

Бісфталонітрили (БФН) – перспективний клас мономерів для синтезу термічно та хімічно стійких густозшитих полімерних матриць, здатних до експлуатації при підвищених температурах, вологості тощо, які можуть бути використані для одержання високоефективних органо-неорганічних нанокомпозитів зі специфічними властивостями.

В залежності від умов синтезу, типу та хімічної будови твердників і каталізаторів, що використовуються, у кінцевих полімерних сітках на основі БФН можливе формування триазинових, ізоіндолінових та фталоціанінових циклів з різним співвідношенням гетероциклічних фрагментів.

Тому, метою даної роботи було дослідження впливу різних типів ароматичних діамінів на кінетику формування полімерної матриці на основі БФН. Методом ДСК доведено, що в присутності діамінів має місце структурна реорганізація та істотне зниження ступеню кристалічності в реакційній суміші БФН/діамін в порівнянні з індивідуальним БФН, а температура початку реакції полімеризації зменшується від 246°C для вихідного БФН до 217-220°C для суміші БФН/діамін. ТГА дані засвідчили зростання термостійкості зразка БФН, отриманого в присутності ароматичних діамінів.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЖИДКИХ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ ПЕРКИСЛОТАМИ *IN SITU*

Мышак В.Д., Семиног В.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, seminogv@ukr.net

Эпоксидные смолы (ЭС) в течение нескольких десятилетий остаются одним из наиболее востребованных классов полимерных материалов [1]. Жидкая консистенция ЭС является их важным технологическим преимуществом. Достоинства эпоксидных смол – высокая адгезия ко многим материалам, малая усадка в процессе отверждения, высокая прочность и жесткость, малая ползучесть под нагрузкой. В то же время ЭС присущ такой существенный недостаток как невысокие ударо- и трещиностойкость в условиях ударных и вибрационных

нагрузок, а также температурных перепадов, что ограничивает их применение в ряде областей, в частности, в радиотехнических изделиях [2]. Устранению этого недостатка посвящены многочисленные работы. Одним из основных приемов является модифицирование эпоксидных смол каучуками [3]. Особенно эффективно использование жидких каучуков (ЖК) благодаря их жидкой консистенции и, главным образом, наличию функциональных групп. Этот подход показывает высокую эффективность при работе с композициями, в которых используются ЭС [4]. Так, например, введение 5 масс. % сополимера бутадиена с акрилонитрилом увеличивает ударную прочность эпоксикомпозиций в 15 раз [5].

Другой подход к совмещению свойств ЭС и ЖК – эпоксидирование ЖК. Эпоксидирование двойных связей в ЖК осуществляется разными способами [6, 7]. Более перспективным представляется способ эпоксидирования олигодиенов с использованием пероксида водорода (ПВ) по реакции Прилежаева [8]. По этой реакции эпоксидирование осуществляется надкислотами, которые удобно получать непосредственно в реакционной системе *in situ* из кислоты и ПВ. Этот метод пригоден и для обработки поверхности твердых каучуков и, следовательно, резиновой крошки.

Цель работы – изучение процесса функционализации жидких каучуков надкислотами реакцией *in situ*.

В работе использовались промышленные нефункциональные жидкие каучуки российского производства. Каучук СКДН-Н Ефремовского завода синтетического каучука получен ионно-координационной полимеризацией в никелевой системе (80 % винильных звеньев, условная вязкость – 170-215 с). Каучук ПБН Воронежского филиала ФГУП "НИИСК" получен ионно-координационной полимеризацией в титановой системе (25 % винильных звеньев, условная вязкость – 182,6 с). Как типичные каучуки они растворяются в углеводородных растворителях и имеют низкую вязкость, чем удобны для проведения полимераналогичных превращений. Молекулярная масса каучуков около 2000.

В работе использовали резиновую крошку фракции размером 0,8-1,0 мм из металлокордных шин производства СДП «Завод по переработке изношенных шин» внешнеторгового предприятия «МАГ» (г. Комсомольск), ТУ 6-25521987.010 – 2000.

Функционализацию каучуков марок СКДН-Н и ПБН проводили методом эпоксидирования, с этой целью каучуки обрабатывались надкислотой, образующейся реакцией *in situ*, при взаимодействии органической кислоты и пероксида водорода [9]. В качестве органической кислоты использовали муравьиную кислоту. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником помещали навеску каучука (СКДН-Н, ПБН), растворяли в бензоле, и прибавляли 85%-ную муравьиную кислоту. При энергичном перемешивании при комнатной температуре добавляли 25%-ый пероксид водорода. Смесь выдерживали на протяжении 4-х часов. По окончании реакции продукт фильтровали и промывали водой до нейтральной среды, после чего, сушили под вакуумом при температуре 80°C до постоянной массы. Эпоксидные группы определяли титрованием раствором щелочи по методике [10].

Очевидно, что при действии надкислот сначала образуется эпоксисоединение, которое при определенных условиях возможно выделить. В кислой среде реакционноспособное эпоксисоединение довольно легко переходит в моноацилированную производную. То есть, образование эпоксисоединения и гидроксилирование его при действии надкислот настолько тесно связано между собой, что невозможно рассматривать одну из этих реакций отдельно от другой.

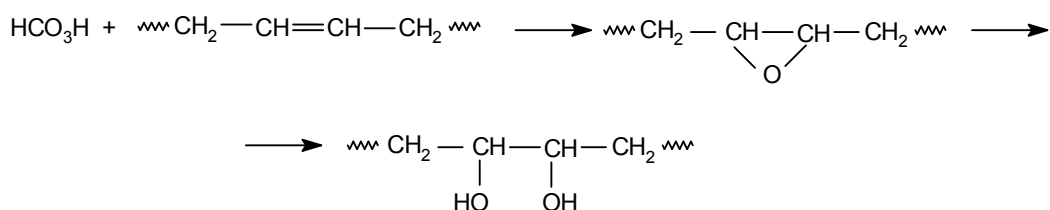
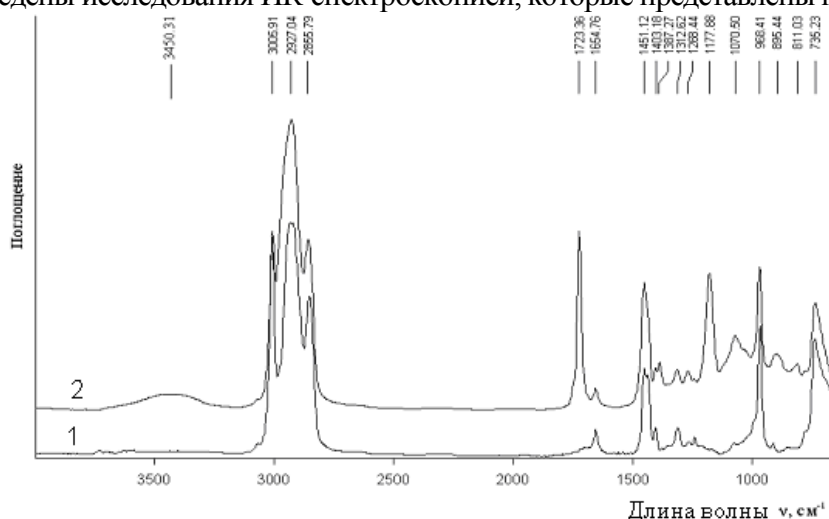


Таблица 1.

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Эпоксидные группы		Гидроксильные группы	
			Содержание, мас. %	Функцио- нальность	Содержание, мас. %	Функцио- нальность
1*	313-323	4	-	-	4,26	5,01
2	293	2,5	16,62	7,73	0,75	0,88
3	333	4	6,48	3,01	2,47	2,90
4	293	4	9,01	4,19	0,87	1,02



Результаты модификации жидкого каучука ПБН надмуравьиной кислотой *in situ* приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Свойства модифицированного ПБН

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Эпоксидные группы		Гидроксильные группы	
			Содержание, мас. %	Функциональность	Содержание, мас. %	Функциональность
1*	288	4	2,43	1,13	2,89	3,40
2	293	2,5	5,54	2,58	0	0
3	293	1	6,99	3,25	0,49	0,58
4	293	4	15,47	7,20	1,68	1,98
5	339	4	3,43	1,60	2,82	3,32
6	298	4	4,69	2,18	0,21	0,25

*образец полученный без растворителя.

Как и для каучука СКДН-Н для ПБН при повышенных температурах вязкость значительно увеличивается. Из таблицы 2 видно, что с растворителем даже при комнатной температуре образуется значительное количество эпоксидных групп, и незначительное количество гидроксильных групп. Присутствие этих групп подтверждалось ИК-спектрами, представленными на рисунке 2.

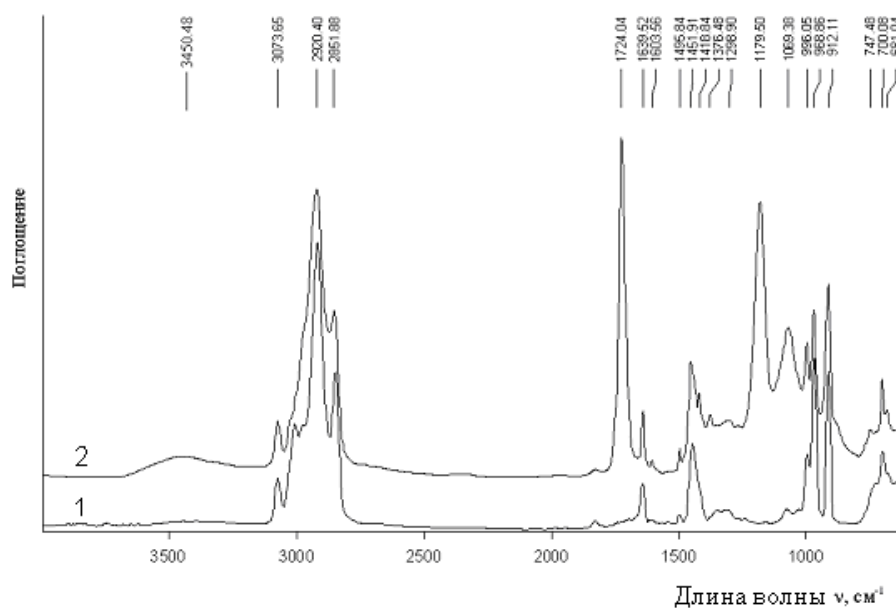


Рис.2 ИК-спектры исходного каучука ПБН (кривая 1), и эпоксидированного ПБН (кривая 2).

Анализ спектра 2 (рис. 2) эпоксидированного ПБН каучука показывает, что в результате химической реакции образуется эпоксидная группа, на что указывает образование плеча 908 см^{-1} с максимумом 912 см^{-1} (полоса валентных колебаний C-O связи эпоксидного кольца), которое слабо просматривается, так как перекрывается плечом триплета деформационных колебаний ($=\text{C}-\text{H}$) связей при двойной связи в области $900-1000\text{ см}^{-1}$. Из рисунка 2 видно, что появляются пики в области 3450 и 1179 см^{-1} , которые соответствуют наличию гидроксильных групп.

Результаты модификации резиновой крошки пермуравьиной кислотой *in situ* приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Свойства модифицированной резиновой крошки

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Содержание эпоксидных групп, %	Содержание гидроксильных групп, %
1*	313-323	4	-	1,17
2	293	4	2,38	0,76
3	324	4	0,93	1,00

*образец полученный без растворителя и обработан 3 н раствором NaOH

Как и для модифицированных жидких каучуков наблюдается что, при повышенных температурах количество эпоксидных групп ниже, чем при комнатной температуре.

Таким образом, обработка жидких каучуков и резиновой крошки приводит к появлению как в каучуках, так и в резиновой крошке эпоксидных и гидроксильных групп. Эпоксидные группы можно перевести в гидроксильные обработкой раствором щелочи. Полученные эпоксидированные каучуки будут использованы в качестве компатибилизаторов при получении композиционных материалов, на основе вторичного полиэтилена и резиновой крошки, а наличие двух классов функциональных групп должно обеспечить химическое взаимодействие и улучшить совместимость обоих компонентов композита.

1. *Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г.* Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304с.
2. *Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И.* Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пласт. массы. – 2005. – № 10. – С.9-16.
3. *Ramosa V.D., da Costa H.M., Soaresb V.L.P., Nascimento R.S.V.* Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer // Polymer Testing. – 2005. – Vol. 24, № 3. – P. 387-394.
4. *Bussi P., Ishida H.* Composition of the continuous phase in partially miscible blends of epoxy resin and epoxidized rubber by dynamic mechanical analysis // Polymer. – 1994. – Vol. 35, № 5. – P. 956-966.
5. *Willoughby B.C.* Liquid rubbers. – In Development Block Copolymers. – L. – N.Y., 1985. – P. 239-292.
6. *Кошель Н.Е., Сапунов В.И., Туров Б.С., Попова В.В., Уставщиков Б.Ф.* Кинетика и механизм эпоксидирования низкомолекулярного цис-бутадиенового каучука гидроперекисью трет-бутила // Высокомолек. соедин. Сер. А. – 1980. – Т. 22, № 11. – С. 2411-2415.
7. *Туров Б.С., Кошель Н.Е., Шапиро Ю.Е., Мусабеков Ю.Ю., Быкова В.Н., Антонов Э.Л.* Структура и свойства низкомолекулярного эпокси-цис-бутадиенового каучука гидроперекисью трет-бутила // Высокомолек. соедин. Сер. Б. – 1981. – Т. 23, № 3. – С. 216-219.
8. *Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С.* Молекулярно-динамическое исследование эпоксидированных олигобутадиенов различной микроструктуры // Высокомолек. соедин. Сер. А. – 2007. – Т. 49, № 6. – С. 1113-1120.
9. *Ishihara J.* Solvent-free epoxidation using a tungstic acid catalyst on fluoroapatite. // Tetrahedron Letters. – 2001. – Vol. 42, № 4. – P. 695-697.
10. *Kasch H.* A novel highly effective and stereoselective epoxydation of allylic and homoallylic alcohols using chloral hydrate and hydrogen peroxide. // Tetrahedron Letters. – 1996. – Vol. 37, № 46. – P. 8349-8350.
11. Пат. 10201951 Германия, Cl. C08F8/08. Manufacture of acid-free epoxidized polybutadiene/ *Ondruschka B., Scholz P.* (Германия); Ger. Offen. DE. – 10163784; Заявл. 22.12.01, Оpubл. 3.09.03. – 12с.
12. *Ли Дж. Дж.* Именные реакции. Механизмы органических реакций. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – С.282.

13. Kouzai H., Kushina S., Ikeda Y. Solid state oxidation of diene polymers with hydrogen peroxide and formic acid. // *Kobunshi Ronbunshu* – 2004. – Vol. 61, № 6. – P. 358-364.
14. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, Ленингр. отд., 1972. – 311с.

ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТОКЕРОВАНИХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

Радченко О.А., Сінельников С.І., Рябов С.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, radchenkolena777@gmail.com

В останні десятиліття використання магнітних наночастинок поширилось в різних сферах науки, зокрема, у біосепарації та біокаталізі з використанням магнітної індукції та сорбції токсичних аніонів та катіонів, екології [1-2]. На даний час, основною екологічною проблемою є видалення барвників із промислових стічних вод [3]. Досить перспективними сорбентами барвників є полімери на основі β-циклодекстину (β-ЦД), за рахунок утворення комплексів-включення між гідрофобною порожниною олігосахариду та молекулою органічного забруднювача [4]. Синтез магнітокерованих полімерів на основі β-ЦД забезпечить швидке та легке відділення та видалення забруднюючих речовин із забрудненого середовища шляхом дії зовнішнього магнітного поля.

Було проведено дослідження впливу Fe₃O₄ та магнітокерованих полімерів β-ЦД на процес фотодеградації метилоранжу (МО, модельна сполука) у присутності діоксиду титану (рис.1).

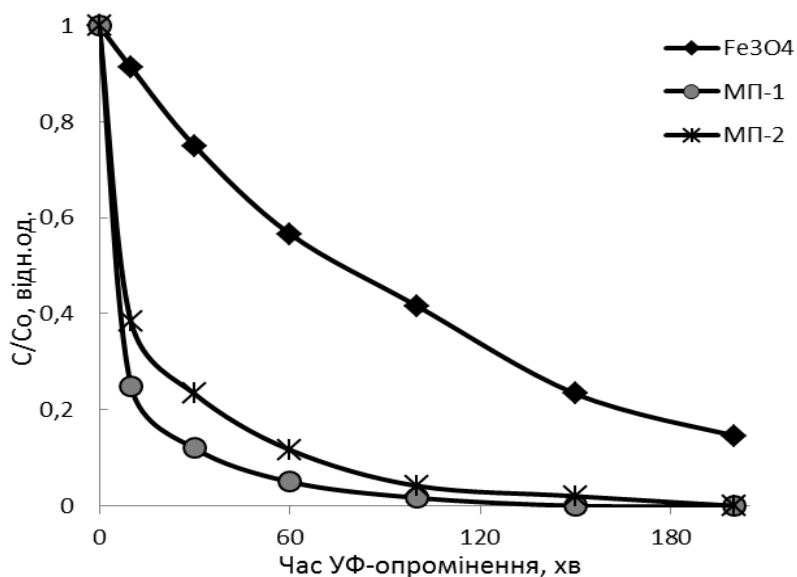


Рис. 1. Фотодеградація метилоранжу у присутності магнітокерованих полімерів β-ЦД

Отримані результати досліджень свідчать про те, що зразки магнітокерованих полімерів на основі β-ЦД сприяють фотодеградації МО, при цьому швидкість фотодеградації органічного забруднювача в присутності цих полімерів збільшується в 2,5 – 3 рази, порівняно з використанням лише Fe₃O₄.

Отримані дані в перспективі можна використовувати при розробці ефективних методів деструкції органічних речовин та видалення їх із водних ресурсів.

1. Yu, C. H., Al-Saadi, A., Shih, S.-J., Qiu, L., Tam, K. Y., & Tsang, S. C. Immobilization of BSA on silica-coated magnetic iron oxide nanoparticle // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – p. 537–543.
2. Sayin, S., Yilmaz A. Preparation and uranyl ion extraction studies of calix[4]arene-based magnetite nanoparticles // *Desalination*. – Vol. 276. – p. 328–335.

3. *El-Bahy, Z. M., Ismail, A. A., Mohamed, R. M.* Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue) // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 166. – p. 138–143.

4. *Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al.* Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of β -cyclodextrin // *J. Science Direct*. – 2007. – Vol. 67. – P. 762 – 769.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Рассоха А.Н., Черкашина А.,Н., Дегтярь В.В., Тюнова А.И.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Фурано–эпоксидные полимеры обладают комплексом повышенных прочностных, эксплуатационных свойств и являются продуктом (ФАЭД) совмещения фурфуролацетонowego мономера ФАМ, эпоксидианового олигомера ЭД–20 (ЭО). Мономер ФАМ состоит из монофурфуриденацетона (МФА) и дифурфурилиденацетона (ДИФА). Структурирующими агентами выбраны аминные продукты, например, диэтилентриамин (ДЭТА). При структурировании ФАЭД в начальный момент в системе содержатся исходные ингредиенты с РСО и связями: в фурфурилиденацетонах – двойные связи и кетогруппы; в эпоксидном соединении – оксиановые циклы и ОН–группы; в аминных агентах – NH_2 и NH . Наличие в фурфулиденацетонах сопряжения $\text{C}=\text{C}$ с $\text{C}=\text{O}$ в результате поляризации снижает прочность карбонильной связи и вызывает появление частично положительного заряда на β - углеродном атоме. Мезомерный эффект облегчает протекание реакций в фурфурилиденацетонах по кетогруппе. В системе возможно протекание реакций с участием следующих фрагментов: взаимодействие СО с NH_2 и NH ; полимеризация фурфурилиденацетонov по $\text{C}=\text{C}$; взаимодействие оксиановых циклов с амино– и ОН–группами. Реакция заканчивается отщеплением H_2O от продукта и образованием соединения с двойной связью $\text{C}=\text{N}$ (Шиффово основание, азометины).

Реакция синтеза азометинов легко идет при низких температурах (10-20 °C), однако высокомолекулярные соединения получить не удастся, т.к. это обусловлено технологическими факторами (плохая растворимость полимера), деструкция полиазометинов под действием H^+ и OH^- и спонтанная циклизация линейных продуктов с обрывом цепи. Реакция со NH протекает сложно, т.к. невозможно образование связи $\text{C}=\text{N}$. Образуется или фрагмент $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$, или енамины.

Полимеризация фурфурилиденацетонov по $\text{C}=\text{C}$ осуществляется при 150-200 °C. При 120-130 °C возможна реакция по механизму Дильса-Альдера. При отверждении ФАЭД при 25-180 °C протекают реакции, приведенные в работе. Рассмотрены реакции взаимодействия ДИФА, ЭД-20 с ДЭТА, т. к. в ФАМ содержится до 70 % ДИФА, а реакции МФА с аминами по кетогруппе аналогичны. В работе приведена схема реакции взаимодействия CH_3- МФА с кетогруппой ДИФА. В этих условиях с ДИФА и аминами эта реакция не имеет значения, т. к. необходима активация кетогруппы протонированием.

Представлены реакции взаимодействия вторичных аминов с кетогруппами с образованием енаминов при кислотном катализаторе и средствах, связывающих H_2O . Вероятность реакций увеличивается в присутствии гидрофильных наполнителей (например, каолина с pH поверхности $\approx 4,5$). Необходимо: выведение H_2O из зоны реакции при ее поглощении наполнителем и наличие кислотного агента. При отверждении ФАЭД аминами вероятность прохождения реакций с образованием енаминов снижается. Для оценки направленности реакций необходимо провести комплексный термодинамический анализ системы. Термодинамическими параметрами являются энтальпия H , энтропия S , изобарно-изотермический потенциал G и константа равновесия K . $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ определяются химической природой и агрегатным состоянием исходных веществ, продуктов реакций и практически не зависят от механизма процесса, от условий его осуществления.

Оценку $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ процесса отверждения ФАЭД в присутствии амина, а также константы равновесия реакции проводили расчетно-теоретическим путем. Процесс структурирования ФАЭД в присутствии аминов в области низких (20–60 °С) и высоких (120–180 °С) температур состоит из ряда последовательно–параллельных реакций. Оценочные $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ реакций структурирования ФАЭД приведены в работе. Реакции отверждения ФАЭД термодинамически разрешимы в широком температурном диапазоне. Все они экзотермичны, поэтому снижение энтропии в процессе отверждения не приводит к запрету конденсации по термодинамическим соображениям. Термодинамический анализ реакций конденсации с участием фурановых, эпоксидных и аминных ингредиентов ФАЭД позволяет утверждать о термодинамической разрешимости реакций. При этом учитываются поправки на изменение агрегатного состояния при структурировании; исходные вещества (ДИФА–условно, ДЭТА) находятся в жидком состоянии, продукты конденсации (кроме воды) – в твердом аморфном. $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ при низких температурах отличаются друг от друга. Константы равновесия для реакций конденсации, с получением азометиновых соединений велика, для реакций взаимодействия NH с кетогруппой ДИФА эта величина еще на 2 порядка больше. Реакции необратимы и равновесие полностью сдвинуто в сторону образования продуктов. Взаимодействие продуктов с ЭО с термодинамически выгодно: константа равновесия реакций соответственно на 9 и 24 порядка выше. Так как структурирование ФАЭД с участием фурановых и ЭО происходит параллельно, то ввиду термодинамической выгодности реакции протекают с меньшей скоростью, если в системе нет избытка фуранового компонента.

После взаимодействия оксирановых циклов с NH_2 , процесс структурирования может идти по двум направлениям: по схеме поликонденсации α -окисей и аминов с получением эпоксидного полимера с фурановыми фрагментами и обрыв цепи; в результате взаимодействия ДИФА с NH_2 и NH аминогруппами продуктов конденсации. Термодинамически реакции эти целесообразны и равновесие этих процессов практически полностью сдвинуто вправо. Реакции могут протекать не только с начальными продуктами структурирования ФАЭД, но и с более высокомолекулярными соединениями этого ряда – эпоксидным форполимером. В результате происходит обрыв цепи с образованием эпоксидного форполимера с концевыми фурановыми фрагментами. При этом термодинамические параметры реакций не должны существенно изменяться, так как конденсация кетогруппы со вторичным амином приводит к изменению изобарно-изотермического потенциала на постоянную величину.

Следует также учитывать, что в процессе конденсации по оксирановым группам у промежуточных соединений, содержащих несколько первичных и вторичных аминогрупп, возможно частично взаимодействие аминогрупп с ДИФА, в результате которого процесс структурирования эпоксидной системы не прерывается и образуется эпоксидный полимер, в структуру которого входят фурановые фрагменты. Термодинамически этот процесс разрешим и сочетание эпоксидного и фуранового фрагментов образующегося сополимера носит статистический характер. Основную роль в процессе структурирования ФАЭД в присутствии ДЭТА в диапазоне температур 20–60 °С играют реакции конденсации. Так как эти реакции практически необратимы, то состав отвержденного амином ФАЭД главным образом определяется соотношением между скоростями различных направлений процесса, то есть зависит от факторов, влияющих на кинетику, а не на термодинамику реакций. Выделяющаяся в процессе реакций вода не оказывает влияние ни на степень завершенности реакции, ни на выход полимера, ни на его молекулярную массу. Величина константы равновесия реакций значительна и существенно сместить равновесие процесса в сторону исходных веществ этот фактор не может.

Оценочные расчеты максимально возможной молекулярной массы образующегося фурано-эпоксидного сополимера показали, что возможно получение сополимера с молекулярной массой $10^5 - 10^7$. Практически молекулярная масса сополимера ниже, что обусловлено влиянием кинетических факторов. Все реакции структурирования ФАЭД

термодинамически разрешимы в широком температурном диапазоне. Так как все они экзотермичны, то даже снижение энтропии в процессе отверждения не приводит к запрету конденсации по термодинамическим соображениям.

Таким образом, термодинамический анализ реакций конденсации с участием фурановых, эпоксидных и аминных ингредиентов ФАЭД позволяет сделать вывод о термодинамической разрешимости реакций.

ИОНОМЕРНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Робота Л.П., Травинская Т.В., Брыкова А.Н., Литвяков В.И., Савельев Ю.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

L49robota@gmail.com

Создание полиуретановых (ПУ) материалов, содержащих фрагменты природновозобновляемого сырья, направлено на решение проблемы охраны окружающей среды путем создания материалов, способных к биоразложению под действием факторов окружающей среды. При синтезе таких ПУ наряду с растительными [1-3] применяются микробные полисахариды среди которых в последнее время широко используется внеклеточный экзополисахарид (ЭПС) анионной природы ксантан (Кс) [4]. Кроме углеводов целесообразным природным ресурсом при получении полимерных материалов являются растительные масла [РМ] [5,6] среди которых наибольшее распространение получило касторовое масло (КМ), так как кроме сложноэфирной группы и двойных связей в составе молекулы оно содержит реакционноспособные гидроксильные группы, что позволяет использовать его непосредственно при синтезе полимеров.

Представленная статья посвящена исследованию зависимости состав-структура - физико-механические свойства - уровень биodeградации иономерных ПУ, содержащих Кс и КМ.

Водные дисперсии Кс- и КМ-содержащие ИПУ получены на основе полиокситетраметилэтиленгликоля ММ1000 (ПОТМГ-1000), 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), 2,2-диметилолпропионовой кислоты (ДМПК) в солевой форме ($\text{COO}^- + \text{NH}(\text{Et})_3$) [7]. Аналогично ИПУ/Кс₂₀ (ИПУ, содержащие 20% мас. Кс) получены ПУ материалы (ИПУ/КМ₁₇), содержащие 20% КМ в составе диольной составляющей (ПОТМГ-1000). В обоих случаях проводили одновременное удлинение макродиизоцианата и диспергирование водой с последующим удалением ацетона. Для исследования влияния состава ИПУ на их структуру получен ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀. Объектом сравнения служила ИПУ-матрица, синтезированная на основе иономерного макродиизоцианата (состав аналогичен макродиизоцианату ИПУ/Кс₂₀) при его удлинении водой. Во всех случаях получены опалесцирующие дисперсии, из которых были сформированы пленочные материалы. Проведены сравнительные исследования полученных ИПУ составов: ИПУ-матрица, ИПУ/Кс₅, ИПУ/Кс₂₀, ИПУ/КМ₁₇, ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀.

Результаты исследований коллоидно-химических свойств дисперсий ИПУ (средний размер мицелл - $r_{\text{ср.}}$, рН) и физико-механические свойства их пленочных материалов, а также степени деградации (потеря массы инкубированными в грунт образцами в модельных условиях окружающей среды в грунте средней биологической активности с рН 6,82 и относительной влажности 60% при 12-25⁰С) представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Свойства водных дисперсий ИПУ и их пленочных материалов.

Состав ИПУ	Свойства дисперсий и пленочных ИПУ материалов						
	$r_{\text{ср}}$, нм	pH	σ , МПа	ε , %	водопоглощение (%), 24 ч.	ρ , г/см ³	потеря массы (%) после инкубации в грунте 6 мес.
ИПУ	71	7,84	7,3	1470	2,6	1,054	3,0
ИПУ/Кс ₅	176	7,17	2,3	742	22,9	1,075	11,3
ИПУ/Кс ₂₀	351	6,52	29,0	35	179	1,126	38,8
ИПУ/КМ ₁₇	268	8,09	3,3	500	3,8	1,055	1,7
ИПУ/КМ ₁₄	198	7,70	14,9	-	58,5	1,134	68
Кс ₂₀							
pH грунта до испытания составляет 6,82							

Наличие фрагментов Кс и КМ в составе макромолекулярных цепей ИПУ, обусловленное химическим взаимодействием их составляющих, а также физическое взаимодействие ее фрагментов подтверждено путем сравнительного анализа полученных результатов при исследовании ИПУ независимыми методами: ИКС, рентгеноструктурными исследованиями, а также ранее проведенными исследованиями ИПУ/Кс методом пиролизической масс-спектрометрии.

В спектре ИПУ-матрицы (рис. 1(1), как и у всех исследуемых ИПУ, присутствуют все характеристические полосы поглощения полиуретанов с соответствующими частотами. В спектре ИПУ/Кс₂₀ (рис. 1(4), появляется широкая слабая полоса при 3540 см⁻¹, обусловленная не ассоциированными ОН-группами Кс, а появление на пике полосы $\nu(\text{C-O-C})$ низкочастотного плеча 1013 см⁻¹ и снижение интенсивности полосы 1105 см⁻¹ свидетельствуют о водородной ассоциации простого эфирного кислорода полиуретана с ОН-группами Кс. В спектре ИПУ/КМ₁₇ (рис. 1(3), как и в ИПУ/Кс₂₀, широкая слабая полоса с максимумом при 3564 см⁻¹ обусловлена не связанными водородной связью ОН-группами КМ. Полоса поглощения, характеризующая $\nu(\text{C=O})_{\text{ассоц.}}$ в ИПУ/КМ₁₇ превышает $\nu(\text{C=O})_{\text{своб.}}$ в отличие от ИПУ/Кс₂₀, где наблюдается незначительное превышение $\nu(\text{C=O})_{\text{своб.}}$.

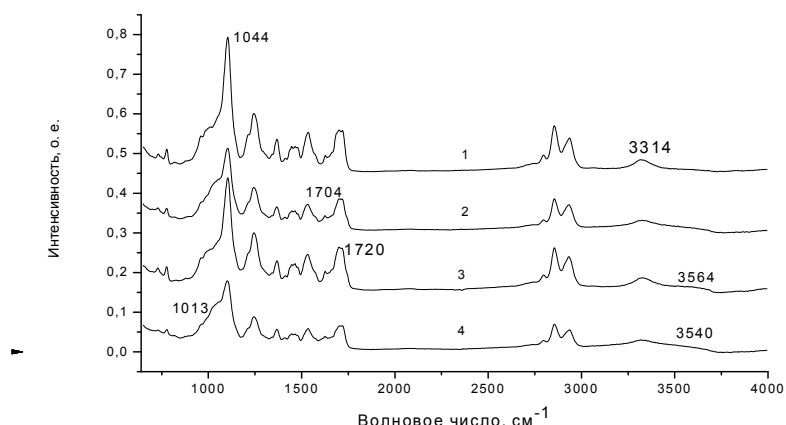


Рис. 1. ИК – спектры: 1 – ИПУ-матрица, 2 - ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀, 3 - ИПУ/КМ₁₇, 4 -ИПУ/Кс₂₀.

ИК - спектр ИПУ/КМ₁₄/Кс₂₀ (рис. 1 (2)) свидетельствует о реализации как межмолекулярных водородных связей между полярными группами ПУ и ОН-группами Кс (КМ), так и наличии свободных ОН-групп. В области поглощения 1000 - 1800 см⁻¹

происходит перераспределение интенсивностей полос, характеризующих ассоциированные ($1704\text{--}1710\text{ см}^{-1}$) и неассоциированные ($1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$) $\text{C}=\text{O}$ – группы. ассоциированные NH – группы (область $3325\text{--}3360\text{ см}^{-1}$). Широкая полоса 3564 см^{-1} ИПУ/ KM_{17} обусловлена OH -группами КМ.

Исследовано пространственное расположение фрагментов макроцепей полученных ИПУ методом ШРРЛ (рентгеновский дифрактометр ДРОН-4-07) и микрогетерогенная структура методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (малоугловая камера КРМ-1) [8].

Проведены рентгеноструктурные исследования полученных ПУ. Об аморфной структуре ИПУ/ KM_{17} свидетельствует аморфное гало с угловым положением ($2\theta_m$) $20,0^\circ$ (рис. 3, кривая 1), со средним периодом (d) в соответствии с уравнением Брегга, равным $0,443\text{ нм}$. КМ в составе ИПУ/ KM_{17} также имеет аморфную структуру, на что указывает рассеяние рентгеновских лучей ИПУ/ KM_{17} в интервале углов (2θ) от $6,1^\circ$ до $13,3^\circ$.

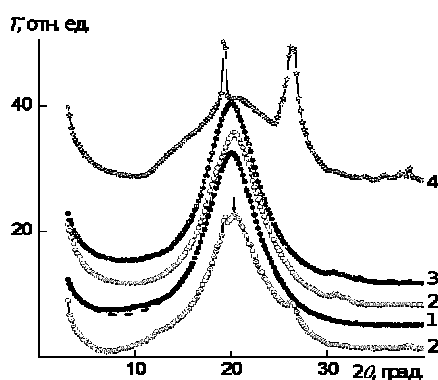


Рис. 3. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы ИПУ: 1 – малоуглового рассеяния рентгеновских ИПУ/ KM_{17} , 2, 2' – ИПУ/ KC_{20} , 3 – ИПУ/ $\text{KM}_{14}/\text{KC}_{20}$, 4 – Кс (2' - аддитивная дифрактограмма)

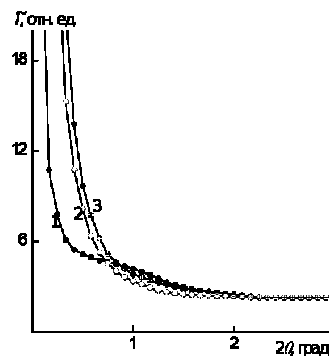


Рис. 4. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ИПУ: 1 – ИПУ/ KM_{17} , 2 – ИПУ/ KC_{20} , 3 – ИПУ/ $\text{KM}_{14}/\text{KC}_{20}$.

Структурно-химическое модифицирование ксантаном ИПУ-матрицы подтверждено путем сравнения экспериментальной рентгеновской дифрактограммы и рассчитанной в предположении аддитивных вкладов ИПУ и Кс в дифракционную картину их смеси (рис. 3, кривые 2, 2'), что проявляется в различиях аморфно-кристаллической структуры Кс. ИПУ/ KM_{17} и ИПУ/ $\text{KM}_{14}/\text{KC}_{20}$ (рис. 4, кривые 1, 3) по результатам рентгенографии характеризуются аморфной структурой. Гомогенность структуры ИПУ/ KC_{20} может быть объяснено высоким уровнем межмолекулярного физического взаимодействия составляющих макроцепи по сравнению с ИПУ/ $\text{KM}_{14}/\text{KC}_{20}$.

Таким образом, получены новые экологически чистые структурно-модифицированные природновозобновляемыми составляющими (Кс и КМ) ИПУ с их общим содержанием 34% мас. Подтверждено химическое связывание Кс и КМ в ИПУ, а также надмолекулярные взаимодействия их фрагментов. ИПУ/ KM_{17} характеризуется аморфной структурой и подвергается наименьшей деградации тогда как аморфно-кристаллические Кс-содержащие ИПУ являются высокодеградируемыми. ИПУ/ KM_{17} и ИПУ/ $\text{KM}_{14}/\text{KC}_{20}$ имеют гетерогенную структуру на наноразмерном уровне.

1. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. *P. Cerruti, G. Santagata, G. Gomez d'Ayala [et al.]*, Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. **96**, № 5. – P. 839-846.

2. Travinskaya T. V. Aqueous polyurethane-alginate compositions: peculiarities of behavior and performance / T. V. Travinskaya, Yu. V. Savelyev, European Polymer Journal. – 2006.

– Vol. 42, № 2. – P. 388 – 394.

3. Патент 51301 Україна, МПК 8 С 08 J 3/02, С 08 G 18/10, С 08 L 3/00. Спосіб отримання полімерної композиції // Савельєв Ю. В., Міщук О.А., Марковська Л.А., Травінська Т.В. – Опубл. 12.07.10. - Бюл. № 13.

4. Получение и свойства (био)разлагаемых иономерных полиуретанов на основе ксантана/ Т.В. Травинская, А.Н. Брыкова, В.И. Бортницкий, Ю.В.Савельев// Полімерний журнал.- 2014.- Т 36, №4.- С. 393-400.

5. *Manawwer Alam, Deewan Akram, Eram Sharmin, Fahmina Zafar* [et al.] Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article / Arabian Journal of Chemistry.-2014.- Vol. 7.- № 4 -P. 469-479.

6. *Shida Miao, Ping Wang, Zhiguo Su, Songping Zhang Shida Miao.* Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. Review Article / , Acta Biomaterialia.- 2014,-Vol. 10.- № 4 - P. 1692-1704.],

7. Пат. 93372 Україна, МПК51 C08J 3/02, C08G 18/10, C08L 5/00 Спосіб отримання полімерної біодеструктуруючої композиції // Савельєв Ю.В., Травінська Т.В., Марковська Л.А., Брикова О.М. – Опубл. 25.09.2014.- Бюл. №18.

8. Структура иономерных полиуретанов, содержащих природные соединения // Л.П.Робота, Т.В.Травинская, В.И.Штомпель и др. Полім. журн.- 2016.- Т 38, №4.- С. 185-191.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ АПРОТОННОЇ АНІОНАКТИВНОЇ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНОЇ ОЛІГОМЕРНОЇ ЙОННОЇ РІДИНИ

Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, lgsobko@meta.ua

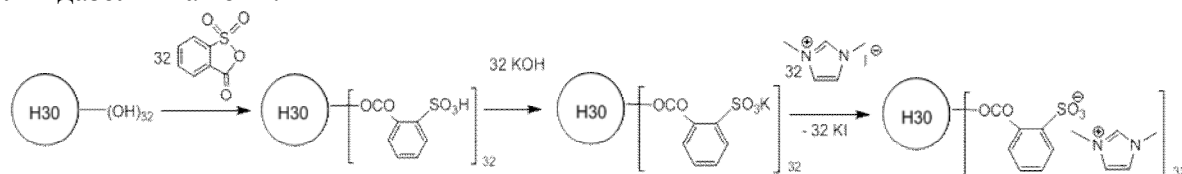
Останнім часом значний науковий і практичний інтерес привертають йонні рідини завдяки їх високій хімічній і електрохімічній стабільності, низькій горючості, низькому тиску насичених парів, високій йонній провідності, унікальній розчинній здатності. Синтез на основі полімеризаційноздатних низькомолекулярних йонних рідин дозволив поєднати унікальні властивості мономерних йонних рідин з макровластивостями полімерних систем. Це призвело до виникнення нового класу полімерних електролітів [1], що значно розширило область практичного застосування даних сполук. Однак полімерна форма йонних рідин втрачає таку властивість як низькоплавкість і можливість існування в широкому діапазоні температур в рідкому стані [2,3]. В цьому плані такі сполуки більш правильно розглядати як полімерні аналоги йонних рідин. При цьому, більшість досліджених полімерних ІР це лінійні макромолекули, в той час як складніші макромолекулярні архітектури (гребінчасті, зіркоподібні, дендритні, гіперрозгалужені) наразі мало досліджені.

Разом з тим олігомерна форма йонних рідин на даний час в літературі практично не розглядається як така і термін олігомерні йонні рідини (ОІР) не є загальноприйнятим. Зокрема, до олігомерних сполук за особливостями структури і властивостей належать, не зважаючи на їх назву, гіперрозгалужені полімери. Вони привертають інтерес завдяки глобулярній будові і наявності на оболонці багатьох реакційноздатних груп, що дає можливість введення до їх складу великої кількості кінцевих йоннорідинних груп при порівняно невеликій молекулярній масі [2].

Також дані сполуки характеризуються відсутністю міжмолекулярного зчеплення, покращеною розчинністю, низькою в'язкістю розчинів і розплавів, вищою термостійкістю порівняно з лінійними аналогами, здатністю утворювати комплекси типу гість-хазяїн тощо, що забезпечує широкі можливості їх подальшої модифікації з перспективою використання в різних високотехнологічних областях.

В даному дослідженні запропонований синтез ОІР нового типу, а саме сульфонатної аніоноактивної апротонної ОІР гіперрозгалуженої будови з диметилімідазолієвими катіонами в своєму складі, на основі аліфатичного поліестерполіолу третьої генерації

Boltorn® H30. Синтез даної сполук ґрунтується на повному ацилюванні вищевказаного поліестерполіолу 2-сульфобензойним ангідридом з наступною нейтралізацією отриманої олігомерної кислоти КОН та подальшим йонним обміном йонів калію на на диметилімідазолій-катиони.



Синтезована ОІР охарактеризована методами ІЧ і ^1H ЯМР-спектроскопії. Вона є твердою низькоплавкою речовиною з температурою переходу у в'язкотекучий стан в інтервалі температур 40-60°C, розчинною в полярних органічних розчинниках. Синтезована ОІР є термостабільною до 170°C.

Методом діелектричної релаксаційної спектроскопії встановлено, що протонна провідність отриманої сполуки становить близько 10^{-7} См/см при 100-120°C в безводних умовах. Показано, що температурна залежність провідності даної в координатах Ареніуса має нелінійний характер та описується рівнянням ВТФ, що пов'язує механізм провідності з сегментальною рухливістю олігоестерних ланок.

1. Межиковский С. М., Аринштейн А. Э., Дебердеев Р. Я. Олигомерное состояние вещества // М.: Наука; 2005.
2. Xu W., Ledin P. A., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2015. - 7, №23: P. 12570–12596.
3. Shevchenko V. V., Stryutsky A. V., Klymenko N. S., et al. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids // Polymer. - 2014. - 55, №16: P. 3349–3359.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КСАНТАНВМІСНИХ ІОНОМЕРНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

Травінська Т.В., Брикова О.М., Литвяков В.І., Чумікова Г.М., Савельєв Ю.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

travinskaya-tamara@rambler.ru

Створення синтетичних полімерів на основі природних поновлюваних ресурсів відкриває новий напрям з розробки полімерів здатних до (біо)розкладання в умовах оточуючого середовища. Сучасний рівень технологій надає великі технічні можливості для визначення мікроструктури матеріалу та взаємозв'язку структура-властивості-рівень (біо)розкладання. Ці знання дають можливість розробляти і створювати нові матеріали різного призначення з новим комплексом властивостей, що відповідають сучасним вимогам.

Успіхи сучасної біотехнології забезпечили широке застосування мікробних полісахаридів, які часто називають біополімерами. Найбільшу популярність придбали продукти на основі ксантану (Кс), позаклітинного полісахариду бактерії *Xanthomonas Campestris*.

Мета даної роботи - комплексне дослідження взаємозв'язку "структура - властивості - здатність до (біо)розкладання" структурно-модифікованих полімерних матеріалів на основі іономерного поліуретану (ПІУ) та мікробного екзополісахариду (ксантану).

Іономірний поліуретан у вигляді водної дисперсії отримано реакцією ізоціанатного прекурсора на основі олігоокситетраметиленгліколю та гексаметилендіізоціанату у мольному співвідношенні 1:2, відповідно, з диметилпропіоновою кислотою (ДМПК), з наступним подовженням макродіізоціанату ксантаном з розрахунку 5% та 10% від сухого залишку. Ксантан був введений у вигляді сухого порошку (ММ 2000000 – 50000000). Нейтралізацією карбоксильних груп фрагментів ДМПК отриманого ПІУ здійснювали за

допомогою триетиламіну, потім диспергували ППУ у воді, видаляли ацетон. Отримали апольсуючі дисперсії, властивості яких представлено у таблиці 1. [1]. Об'єктом порівняння служила ППУ-матриця, синтезована на основі іономерного макродізоціаната (склад аналогічний макродізоціанату ППУ/Кс) при його подовженні водою.

Таблиця 1.

Властивості водних дисперсій ППУ/Кс та плівок на їх основі

Вміст Кс, %	Властивості дисперсій			Властивості плівок			
	$r_{\text{сер}}, \text{нм}$	pH	Водопоглинання, 24 год., %	Щільність плівок, $\rho, \text{г/см}^3$	Міцність, $\sigma, \text{МПа}$	Відносне подовження $\epsilon, \%$	Потеря ваги, 4 міс. у ґрунті
0	71	7,84	2,6	1,054	7,3	1470	1,3
5	176	7,17	22,9	1,075	12,4	742	10,2
10	272	7,55	65	1,086	16,9	75	12,8

Підвищення кількості Кс впливає на розмір часток за рахунок стерічних розмірів макромолекул Кс, що, проте не призводить до втрати стійкості дисперсій. pH знижується зі збільшенням вмісту Кс, як результат присутності в Кс великої кількості кислих піровиноградних циклів. Міцність при розриві плівокових матеріалів ППУ/Кс значно зростає і перевищує даний показник ППУ-матриці, внаслідок міжмолекулярних фізичних взаємодій їх складових. Втрата еластичності обумовлена зниженням питомої ваги гібкосегментної частини матриці за рахунок водневої асоціації простого ефірного кисню з ОН-групами Кс і стеричні перешкоди об'ємних молекул Кс.

Вплив Кс на деградацію ППУ вивчали за методикою, що дозволяє моделювати процеси, що відбуваються в природних умовах [2]. Зразки експонували в контейнери з ґрунтом на термін від 1 до 4 міс. Швидкість деградації контролювали по втраті маси інкубувались зразками через певні проміжки часу. Рівень втрати маси ними за 4 місяців перевищує вказану характеристику матриці в 9,8 раз. При цьому втрата маси перевищує вміст Кс, що свідчить про сприяння екзополісахариду процесам деструкції.

Протікання деструктивних процесів підтверджується даними ІЧ - спектрометрії [1].

Структуру зразків вихідного ППУ та ППУ/Кс досліджували методами малокутового розсіювання рентгенівських променів. При співставленні профілів інтенсивності вихідних та витриманих 4 місяці у ґрунті зразків ППУ/5Кс виявлено, що найменшу інтенсивність розсіювання (величину $\Delta\rho$) має вихідний зразок ППУ, як наслідок незначної термодинамічної сумісності гнучких ОТМГ-блоків і ГМДІ-вмісних жорстколанцюгових блоків [3], при цьому ППУ/5Кс має дещо вищу інтенсивність розсіювання, ніж ППУ.

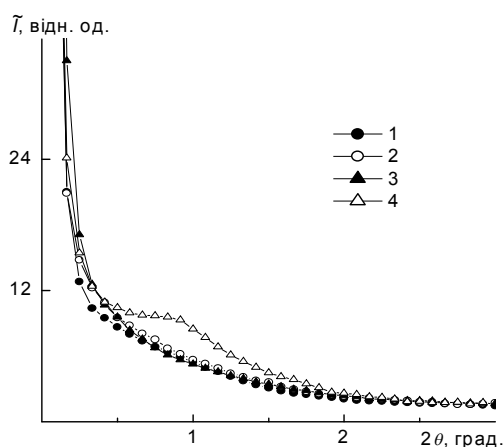


Рис. 1. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідних (1,2) та витриманих 4 міс. у ґрунті (3,4) зразків ППУ (1,3) та ППУ/5Кс (2,4).

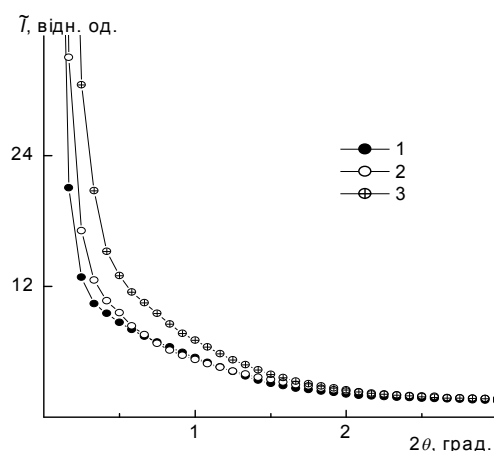


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідних зразків ППУ (1) та ППУ/5Кс (2) ППУ/10Кс (3).

Ще більш високу інтенсивність розсіювання, а відповідно і величину контрасту електронної густини, має зразок ППУ/10Кс, при цьому відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності вказує на неупорядковане розміщення у просторі (в полімерному об'ємі) мікрообластей гетерогенності (рис. 2). Звертає увагу те, що витримка 4 місяці у ґрунті викликала зростання інтенсивності розсіювання як зразком ППУ, так і особливо ППУ/5Кс, на профілі інтенсивності якої з'явився інтерференційний максимум у вигляді «плеча» з вершиною при $2\theta_m \approx 0,92^\circ$ (рис. 1, криві 3,4). Цей максимум вказує на існування періодичності при розміщенні у просторі (в об'ємі даного полімеру) мікрообластей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини. Величина періоду D чергування у просторі однотипних за величиною ρ мікрообластей гетерогенності, згідно із рівнянням Брегга (див. вище), становить 9,6 нм.

Слід зазначити, що зростання інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів при переході від ППУ до ППУ/5Кс та ППУ/10Кс, та в результаті витримки перших двох зразків 4 місяці у ґрунті, характеризує зміну рівня гетерогенності їх структури. Для кількісної характеристики відносного рівня гетерогенності структури провели розрахунки такого структурного параметра, як інваріант Порода [4], величина якого не залежить (інваріантна) від форми мікрообластей гетерогенності:

$$Q' = \int_0^{\infty} q \tilde{I}(q) dq,$$

де q – наведена величина хвильового вектора s ($q=2\pi s$). Цей параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в її об'ємі:

$$Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при цьому $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, де ρ_1, ρ_2 – електронна густина мікрофаз ($\langle \rangle, \propto$ – знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно). Із наведених в таблиці 2 значень інваріанта Q' (для щільної колімації первинного пучка рентгенівських променів) видно, що найменшу величину рівня гетерогенності структури має вихідний зразок ППУ, а найбільшу – ППУ/10Кс та зразок суміші ППУ/5Кс, витриманий 4 місяці у ґрунті.

Таблиця 2.

Параметри мікрогетерогенної структури ППУ та ППУ/Кс після витримки 4 місяці у ґрунті.

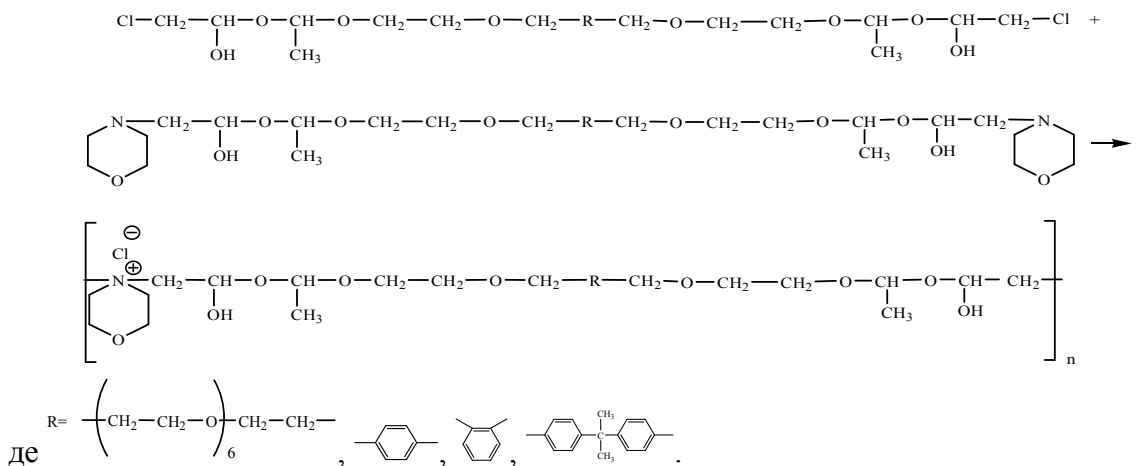
Зразок	Q' , відн. од.	l_p , нм
ППУ	5,9	6,5
ППУ/5Кс	6,4	5,4
ППУ/10Кс	7,8	6,1
ППУ, 4 міс. в ґрунті	6,5	5,8
ППУ/5Кс, 4 міс. в ґрунті	7,8	5,3

Виявлено, що в результаті витримки 4 місяці у ґрунті поряд із протіканням процесу біодеструкції ППУ і особливо ППУ/5Кс, в об'ємі зразків спостерігається послідовне зростання рівня гетерогенності структури (на нарозмірному рівні). Показано, що перехід від ППУ до ППУ/5Кс та ППУ/10Кс викликає зменшення розміру мікрообластей гетерогенності.

Таким чином, отримані нові екологічно чисті ППУ на основі сполук екзополісахариду - ксантану, що дозволило поряд зі збереженням функціональних характеристик ППУ надати їм здатність деградувати в умовах навколишнього середовища після закінчення терміну використання. Доведене наявність між компонентами як ковалентного, так і водневого зв'язування забезпечує протікання деструктивних процесів всієї системи в цілому. При цьому, зі збільшенням вмісту Кс втрата маси в результаті гідролітичного розщеплення і деструкції в ґрунті зростає і перевищує фактичний зміст Кс, що є результатом хімічного зв'язку між екзополісахаридами і диізоціанатом, а також вказують на глибокі хімічні

1. Травинская Г.В., Брыкова А.Н., Курдиш И.К., Чевычалова А.В., Савельев Ю.В. Деградируемые иономерные полиуретаны на основе экзополисахарида ксантана // Доп. НАН Укр. – 2014, № 7. – С.132 – 139.
2. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов//Биотехнология.– 2005, № 4.– С.47– 54.
3. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. –Киев: Наук. думка, 2008. –248 с.
4. Porod G. General theory //Small-angle x-ray scattering /Ed. by O.Glatte, O. Kratky. – London: Acad. Press. 1982. –P.17-51.

Уперше проведено синтез нових полііоненів на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксонен-8 та тетрагідро-1,4-оксазину (ПЕТ) за реакцією Меншуткіна у розчиннику етанол-вода при температурі 50-60⁰С протягом 25 годин за схемою:



Вивчено вплив температури, природи та симетричності катіонного радикалу, відстані між атомами четвертинного азоту в макромолекулі на йонну провідність синтезованих ПЕТ. Встановлено, що йонна провідність нових йонних рідин на основі полііоненів – епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксонен-8 і тетрагідро-1,4-оксазину складає 10^{-2} – 10^{-4} См·см⁻¹. Результати проведених дослідження показали, що аліфатичний полііонен має

більшу іонну провідність, ніж алкілароматичний полііонен. Отримані результати свідчать про можливість застосування іонних рідин на основі полііоненів – епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 і тетрагідро-1,4-оксазину як компонент електролітів для різних електрохімічних пристроїв.

Проведено системне дослідження можливості застосування нових ПІЕТ як ефективних добавок триацетат целюлозних композицій. Отримано контрольні розчини первинної і вторинної триацетат целюлози і суміші триацетат целюлози на основі синтезованих ПІЕТ. Виявлено, що розчин вторинної триацетат целюлози має меншу в'язкість в діапазоні температур 22-38⁰С в порівнянні з розчином первинної триацетат целюлози. Встановлено, що додавання синтезованих ПІЕТ приводить як до збільшення в 1,1-1,7 разів, так і до зменшення в 0,5-0,9 разів динамічної в'язкості розчину триацетат целюлози. Найбільше зменшення в'язкості розчину триацетат целюлози спостерігається при температурі 38⁰С. Значне збільшення динамічної в'язкості спостерігаються при введенні ПІЕТ, макромолекула якого має два ароматичні фрагменти в пара-положенні в кількості 0,1% від маси триацетат целюлози. Показано, що введення ПІЕТ у розчин триацетат целюлози композиції сприяє підвищенню відносної твердості. При концентрації 0,05% від маси триацетат целюлози ПІЕТ підвищує твердість плівки в 1,6 рази. Встановлено, що введення ПІЕТ в композиції триацетат целюлози призводить до збільшення міцності при розтягуванні плівок триацетат целюлози в 1,6-19,6 рази. Встановлено, що полімерні композиції на основі ПІЕТ є міцними, еластичними плівковими матеріалами, нерозчинними у воді і органічних розчинниках. Введення модифікуючих добавок в полімерну композицію призводить до збільшення статичної об'ємної ємності плівок на основі триацетат целюлози. Встановлено, що найбільш ефективним модифікатором плівок триацетат целюлози є ПІЕТ, макромолекула якого містить біадерний та ароматичним фрагмент в пара-положенні в кількості 0,01% від маси триацетат целюлози. Таким чином, синтезовані ПІЕТ можна з успіхом застосовувати як ефективні добавки до композиційних матеріалів та ін.

У роботі досліджено можливість застосування синтезованих ПІЕТ як коагулянт при очистці стічних вод. Виявлено високу коагулюючу здатність нових полііоненів у порівнянні з поліакриламідом. Показано, що найбільша адсорбція нових полііоненів у суспензії бентонітової глини відбувається при введенні полііонену алкілароматичної структури. Досліджувані алкілароматичні ПІЕТ мають стабілізуючі властивості щодо часток бентонітової глини у зваженому стані. При концентрації ПІЕТ 11 г/л спостерігається максимальне світлопропускання (100%) розчину бентонітової глини. Проведені дослідження свідчать про високу активність ПІЕТ, що обумовлює можливість їх застосування як коагулянти для очищення стічних і побутових вод.

АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

ДОМАШНІЙ ХІМІЧНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ ЯК ЗАСІБ ФОРМУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧНИХ УМІНЬ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ

Авдєєва О. Ю.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, olia_kl@i.ua

Підготовка висококваліфікованих фахівців є одним з найважливіших завдань реформування системи освіти України. Адже, майбутній учитель хімії повинен сформувати в учнів навички дослідницько-пошукового характеру, навчити застосовувати здобуті знання на практиці й у побуті, підвищувати інтерес до вивчення хімії, а не лише повідомляти певний обсяг теоретичних відомостей і фактів. Тому, студенти вищих навчальних закладів мають бути здатними до виконання такої різнопланової діяльності. Однак у зв'язку зі скороченням годин аудиторної роботи, що відведені на підготовку майбутніх учителів хімії до професійної діяльності, частиною такої роботи, як правило, нехтують. Результатом цього є небажання молодих учителів організовувати і реалізовувати різні види навчально-виховної діяльності в цілому та зокрема: обмежене використання різних видів хімічного експерименту; значне скорочення обсягу експериментальних умінь, необхідних учням; суттєве переважання аудиторної навчальної роботи та практично повна відмова від позааудиторної.

Нами проаналізовано більше двох десятків робочих навчальних програм провідних вищих навчальних закладів України, які проводять підготовку майбутніх учителів хімії і виявлено, що методична підготовка студентів відрізняється як за переліком навчальних дисциплін, так і за їх змістом. Так, 55,6% навчальних закладів включають до професійної та практичної підготовки окремі навчальні дисципліни: «Методика навчання хімії» та «Позакласна робота з хімії». У 33,3% навчальних закладів позакласна робота включена до методики навчання хімії як окремий змістовий модуль, а в 11,1% – позакласна робота з хімії не розглядається взагалі.

Така ситуація є надзвичайно складною та загрозливою, оскільки в ході вивчення хімії у сучасному загальноосвітньому навчальному закладі вчитель організовує виконання учнями домашнього хімічного експерименту, залучає їх до гурткової та проектної діяльності, проводить факультативні заняття, екскурсії, хімічні вечори та ін. Саме це становить зміст позакласної роботи, тобто є однією зі складових професійної діяльності вчителя хімії і компонентою підготовки майбутніх учителів до неї.

Вважаємо за потрібне докладно зупинитися на організації підготовки майбутніх учителів до використання у професійній діяльності домашнього хімічного експерименту.

Сучасна навчальна програма з хімії для загальноосвітніх навчальних закладів визначає хімічний експеримент як «важливе джерело знань, засіб формування експериментальних умінь, створення проблемних ситуацій, розвитку мислення, спостережливості та допитливості» [1] й зосереджує увагу на використанні домашнього експерименту як одного із основних видів такої роботи. Тому, ми пропонуємо включити до змісту навчальної дисципліни «Позакласна робота з хімії» окремий модуль «Домашній хімічний експеримент у загальноосвітньому навчальному закладі». У ході вивчення даного модуля ми пропонуємо студентам, готуючись до заняття, відібрати, описати та підготуватися до проведення домашніх експериментів, які відображають зміст навчальних демонстрацій. Так, на перше заняття студенти готуються проводити експеримент «Зміна забарвлення індикаторів у різних середовищах». На лабораторному занятті вони виконують обраний експеримент і зазначають можливість доступу учнів загальноосвітніх навчальних закладів до використаних речовин у хімічних реакціях. Наприклад, у якості індикаторів студенти використовують (див. таблицю 1):

Зміна забарвлення природних індикаторів у різних середовищах

Сировина для приготування індикатора	Забарвлення індикатора в нейтральному середовищі	Забарвлення в кислому середовищі (розчин столового оцту)	Забарвлення в лужному середовищі (розчин каустичної соди)
Настій чаю каркаде	Насичений червоний	Синій	Яскраво-червоний
Спиртова витяжка квітів синього ірису	Яскраво-синій	Червоний	Зелено-блакитний
Сік фіолетової цибулі	Світло-фіолетовий	Рожевий	Знебарвлений
Сік ягід чорниці	Темно-фіолетовий	Яскраво-червоний	Синьо-зелений
Спиртовий розчин бриліантового зеленого	Зелений	Темно-зелений	Знебарвлений

Нами визначено, що найкращими природними індикаторами є настій чаю каркаде, спиртова витяжка квітів синього ірису та спиртовий розчин бриліантового зеленого. Для створення лужного середовища ми використовували розчини каустичної (засіб для чищення труб «Кріт») і харчової соди, нашатирного спирту, а для створення кислого середовища – столовий оцет, розчини лимонної та борної кислоти.

Після виконання кожним студентом обраного експерименту, проводиться коротке обговорення зовнішньої привабливості та цікавості для учнів, а також доцільності його використання вчителем у навчально-виховному процесі.

Отже, проведення експериментів із речовинами ужиткового характеру доповнює і збагачує експериментальну діяльність студентів, формуючи у них уміння, необхідні для майбутньої професії, забезпечує їх системою професійних експериментально-методичних умінь. З іншого боку, дає можливість проведення необхідного мінімуму демонстраційних хімічних експериментів в умовах недостатньої забезпеченості кабінетів хімії реактивами та обладнанням, оскільки використовуються речовини загального вжитку, які є у вільному доступі.

Таким чином, використання домашнього хімічного експерименту в підготовці майбутніх учителів є необхідним і доцільним, оскільки виступає засобом формування професійних умінь та готує їх до реалій педагогічної діяльності.

1. Програма для загальноосвітніх навчальних закладів : Хімія. 7-9 класи [Електронний ресурс] – 2015. – 29 с.

ОБГРУНТУВАННЯ ЦІЛЕЙ, ЗМІСТУ, МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ НАВЧАЛЬНО-ВИХОВНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ В УМОВАХ РЕФОРМУВАННЯ ЗМІСТУ І СТРУКТУРИ НАВЧАННЯ.

Амрахова І. В.

Житомирська загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів № 8

У сучасних умовах розвитку середньої школи актуальною є проблема підвищення якості природничої освіти. Рішення цієї проблеми неможливе без наявності усвідомленого прагнення учнів до отримання хімічних знань у вивченні означеного предмета. У цих умовах особливого значення набуває проблема формування стійкої мотивації учнів до вивчення хімії. Розвиток мотивації навчання неможливий без знань її особливостей, структури і принципів функціонування.

Вивчення хімії починається з 7 класу. Перед педагогами постає низка проблем. У цей час в учнів вже пропадає інтерес до вивчення та пізнання навколишнього світу. Це пов'язано з тим, що у дітей формується інтерес до соціального середовища. Програма 7 класу дозволяє учням отримати початкові знання з хімії. Оскільки предмет новий і складний, в учнів виникають психологічні бар'єри: «не розумію, не знаю, не хочу».

Для вирішення цих проблем, доцільно вводити пропедевтичні курси хімії та фізики в 6 класі. Саме в цьому віці діти найбільш допитливі, їх цікавить навколишня природа, все нове і невідоме.

Вивчення курсу «Хімії» спрямовується на досягнення таких цілей:

- формування наукового світогляду школярів на основі засвоєння системи хімічних знань (найважливіших фактів, понять, законів, теорій);
- поліпшення пам'яті, спостережливості, уміння висловлювати свої думки, обґрунтовувати судження, робити логічно правильні висновки;
- формування ставлення до хімії як до можливої галузі майбутньої практичної діяльності.

Курс «Хімії» надає дітям широку панораму природних явищ, як компонентів навколишнього світу.

Важливими завданнями хімічної освіти в школі є:

- сформувати розуміння учнями того, що існує велика кількість різних речовин і сполук;
- навчити учнів обережно та уважно працювати з різними речовинами
- сформувати такі поняття: «речовина», «тіло», «атом», «молекула», «хімічний елемент»;
- сформувати початкові дослідницькі вміння;
- розвивати вміння користування простими приборами та інструментами уміння користуватися простейшими приборами и інструментами (пробірка, мірний стакан, фільтрувальний папір)

Заняття курсу користуються популярністю в учнів. Найбільший інтерес викликають лабораторні та практичні роботи. Експериментальні дослідження властивостей речовин поєднується з розповідями про речовини, читанням уривків з художньої літератури і пізнавальних текстів. Зміст курсу передбачає початкове знайомство учнів з періодичної таблиці Менделєєва Д. І., хімічними елементами та їх назвами, хімічними формулами та розрахунками за формулами. На основі отриманих знань про елементи і речовини діти навчаються виконувати найпростіші обчислення за хімічними формулами, кросворди, анаграми, ребуси. Цей вид діяльності сприяє розвитку творчого мислення учнів, вміння застосовувати отримані знання на практиці, створювати власні твори, читати додаткову літературу. За результатами вивчення кожної теми проводяться уроки-ігри з використанням матеріалу, підготовленого учнями.

Такий курс допомагає дітям не тільки підготуватися до навчання в профільних класах, але й краще уявити собі кожний із предметів, які вони зможуть поглиблено вивчати в старших класах.

У процесі навчання хімії, найбільш природним є використання комп'ютера, виходячи з особливостей хімії як науки. Хімія-наука експериментальна.

До найбільш ефективних форм подання навчального матеріалу на уроці слід віднести мультимедійні презентації. Ця форма дозволяє представити матеріал як систему яскравих опорних образів, наповнених вичерпною структурованою інформацією в алгоритмічному порядку. У цьому випадку задіюються різні канали сприйняття в учнів, що дозволяє закласти інформацію не тільки в фактографічному, але й в асоціативному вигляді в пам'яті учнів.

Подача навчального матеріалу у вигляді презентацій дозволяє побудувати навчально-виховний процес на основі психологічно коректних режимів функціонування уваги, пам'яті, розумової діяльності, педагогічних взаємодій.

Провідною проблемою у процесі здійснення практикумів є нестача реактивів та обладнання для проведення практичних та лабораторних робіт. «Віртуальні хімічні лабораторії» заповнюють цей недолік. Комп'ютерні технології ефективні і для формування основних понять, необхідних для розуміння мікросвіту (будови атомів, молекул).

В кінцевому результаті вміння поєднання педагогічного майстерності і можливостей комп'ютерної техніки дозволяє вчителю підвищити якість знань учнів.

1. Сучасні технології у процесі викладання хімії: розвивальне навчання, проблемне навчання, проектне навчання, кооперація в навчанні, комп'ютерні технології/авт.-упоряд. С. В. Денбер, О. В. Ключникова. – М.:5 за знання, 2007. – 112 с.

2. Організація проектної діяльності з хімії. 8-9 класи/упоряд. С. Р. Щербакова. – Волгоград: ВТД «Корифей». – 112 с.

ПРОФІЛІЗАЦІЯ СЕРЕДНЬОЇ ОСВІТИ ЯК ЧИННИК УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ ПІДГОТОВКИ ХІМІКІВ У ВНЗ

Анічкіна О. В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, eva_kvitka@meta.ua

Реалізація Концепції профільної освіти в Україні забезпечила випускників загальноосвітніх навчальних закладів можливістю оволодіти знаннями та вміннями з обраної галузі знань на високому рівні, гідно підготуватися до складання зовнішнього незалежного оцінювання з визначених предметів і продовжити навчання у вищому навчальному закладі за обраною спеціальністю. Профілізація навчально-виховного процесу загальноосвітньої школи забезпечила формування у випускників міцної системи хімічних знань і розуміння методів хімічної науки, усвідомлення значення та використання хімії у житті окремої людини та людства в цілому, мотивацію до продовження вивчення хімії у вищих навчальних закладах.

Разом із цим, слід зазначити, що кількість класів, у яких учні вивчають хімію на профільному рівні, дуже незначна. Це можна пояснити і складністю хімічної науки, і недостатньою матеріальною забезпеченістю кабінетів хімії у загальноосвітніх навчальних закладах, і низькою престижністю праці вчителя, а відповідно невеликою кількістю фахівців високого рівня, які залишаються працювати у школі та ін. Тобто, більшість учнів, які вступають у вищий навчальний заклад і продовжують навчання за спеціальністю 102 Хімія, є випускниками класів у яких хімія вивчалася на академічному або стандартному рівнях.

Слід врахувати, що складання зовнішнього незалежного оцінювання вимагає від випускників сформованості системи хімічних знань, але, практично, не вимагає від них сформованості вмінь проводити хімічний експеримент як основний метод творення хімічної науки та її вивчення. Це стає значною проблемою в підготовці хіміка у вищому навчальному закладі до майбутньої професійної діяльності, адже, експериментальні вміння становлять основну частину вмінь такого фахівця.

Таким чином, у вищому навчальному закладі до одної академічної групи потрапляють студенти-першокурсники з високим рівнем хімічних знань і експериментальних умінь – випускники класів, у яких хімія вивчалася на профільному рівні, і значно нижчим – випускники класів усіх інших профілів. Це, звичайно, може забезпечити здорову конкуренцію в ході навчання, але, частіше, значно ускладнює його. У вищій школі, основним методом проведення навчальних занять є робота в малих групах, а це призводить до зникнення інтересу до вивчення хімії (невміння навчатися самостійно), поділу на неоднорідні за рівнем навченості групи (відсутність умов успішності), виконанні експериментальної роботи поодинокими успішними студентами окремих груп (відсутність мотивації до навчання).

Так, серед студентів-першокурсників, які відвідують лабораторні заняття з хімічних дисциплін можна виділити, за результатами анкетування, такі групи: особи, які ніколи не

виконували жодного хімічного експерименту власноруч і не спостерігали за його виконанням учителем у загальноосвітньому навчальному закладі – 29,17%; особи, які час від часу виконували окремі хімічні експерименти але переважно спостерігали за їх виконанням вчителем – 37,50%; особи, які регулярно виконували хімічний експеримент і спостерігали за його проведенням на уроках – 20,83% та особи, які систематично виконували усі необхідні лабораторні дослідження та практичні роботи, спостерігали демонстраційні вчительські експерименти та навіть виконували хімічні дослідження в позаурочній роботі – 12,50%.

Така ситуація становить значну проблему для викладача, адже, відсутність цілісної однорідної системи експериментальних умінь студентів першого курсу, які мали б бути сформовані в загальноосвітньому навчальному закладі, унеможливує подальше формування професійних умінь хіміка на високому рівні. Тобто, більшість студентів–першокурсників нездатні оволодіти майбутніми професійними вміннями на належному рівні, оскільки не відчують себе впевненими в проведенні експерименту (54,45%), побоюються його проводити (62,12%), не розуміють мети його виконання та не можуть зробити висновки з отриманих результатів (82,13%).

Вирішувати ці проблеми покликаний викладач вищого навчального закладу. Тому, реформування системи підготовки хіміків у вищому навчальному закладі є надзвичайно актуальним.

Для подолання існуючих проблем, ми пропонуємо використати індивідуалізацію формування та вдосконалення експериментальних умінь студентами-першокурсниками. Це забезпечить:

1. Вирівнювання системи наявних експериментальних умінь студентів із різним рівнем сформованості хімічних знань, адже, студенти, які володіють системою хімічних знань інколи нездатні виконувати достатньо прості хімічні експерименти.

2. Озброєння студентів–першокурсників вміннями навчатися, тобто адаптація до системи навчання у вищому навчальному закладі, формування здатності самостійно навчатися, здобувати знання та вміння, використовуючи індивідуалізацію підготовки та проведення хімічних експериментів на лабораторних заняттях із хімічних навчальних дисциплін.

3. Уникнення структурування навчального колективу. Унеможливлення виділення «лідерів», які активно відповідають та виконують хімічні експерименти на лабораторному занятті; «більшості», які виявляють знання та вміння час від часу на вимогу викладача та «тіней», які відсиджуються на заняттях, не приймають активної участі в обговоренні теоретичних питань та не працюють експериментально. Це можна забезпечити шляхом здійснення індивідуального контролю за особистим виконанням хімічного експерименту кожним студентом.

4. Позбавлення студентів можливостей експериментального наслідування більш успішних у навчанні колег, використання їх результатів, як власних. Домогтися цього можна через створення системи практико-орієнтованих індивідуальних завдань для лабораторних занять.

5. Формування системи вмінь виконувати основні операції хімічного експерименту з огляду на індивідуальний рівень сформованості експериментальних умінь кожного, оскільки, саме вони становлять основну професійних компетентностей хіміка. Така можливість виникає в результаті створення системи варіантів індивідуальних завдань, кожний із яких містить деякі операції, різні на кожному занятті, але цілісна система занять забезпечує студентів можливістю сформулювати всю низку необхідних операцій проведення хімічного експерименту.

З огляду на перераховане, можна зробити висновок, що основною умовою підготовки хіміка–фахівця в вищому навчальному закладі на початковому етапі навчання є використання індивідуально-диференційованого підходу до формування та вдосконалення вмінь виконувати хімічний експеримент.

Аналіз науково-методичної літератури доводить, що такий підхід дозволяє, врахувавши індивідуальні особливості кожного студента, диференціювати групу за рівнем навченості та научуваності, для забезпечення високого, але посильного навчального навантаження на кожного [1, 2, 3]. Це дозволяє реалізувати особистісно-зорієнтоване навчання, через створення кожним студентом власної, індивідуальної освітньої траєкторії, створити оптимальні умови для успішного формування експериментальних умінь кожного в процесі організації фронтальної та групової роботи і розв'язати проблеми, які виникають у ході реформування сучасного освітнього простору.

1. Вивюрский В. Я. О дифференцированном подходе к формированию экспериментальных умений / В. Я. Вивюрский // Химия в школе. – 1984. – №2. – С. 52-54.
2. Грабовий А. Хімічний експеримент в умовах розвивального навчання / Андрій Грабовий // Біологія і хімія в школі. – 2007. – №5-6. – С.17-21.
3. Исаев Д. С. Об организации практикумов исследовательского характера / Д. С. Исаев // Химия в школе. – 2001. – №9. – С.53-58.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ ПРОГРАМНОГО ЗАСОБУ „COLORKIT”

Винник О.Ф., Свєчнікова О.М., Бойко Є.А., Гриценко Ю.В., Грановська Т.Я.
Харківський національний педагогічний університет імені Г.С. Сковороди
kaf-chemistry@hnpu.edu.ua

Використання комп'ютерних пристроїв (термометрів, колориметрів, поляриметрів, мультиметрів та іншого обладнання) дозволяє значно активізувати пізнавальну діяльність учнів, урахувати їх індивідуальні уподобання та можливості, підтримати діяльнісний підхід до організації навчального процесу, практично реалізувати різнорівневі навчальні задачі, спростити обробку отриманої інформації, візуалізувати роботу складного наукового обладнання. Комплексне застосування нових інформаційних технологій, засобів наочності та хімічного експерименту має синергетичну дію – взаємно доповнюють один одного, підсилюючи загальний педагогічний ефект.

Комп'ютерні вимірювальні прилади для шкільного хімічного експерименту виробляються промисловістю України в недостатній кількості, вони досить дорогі, а їх різноманіття невелике, тому розробка шкільної комп'ютерної периферії та її впровадження є актуальною задачею.

Вихід у світ безкоштовного інструменту для розробки програмних засобів Microsoft Visual Studio Express Edition дав можливість суттєво здешевити створення програмних засобів (ПЗ) для школи. На кафедрі хімії ХНПУ ім.Г.С.Сковороди розробляється безкоштовний програмний продукт для школи під робочою назвою ColorKit. За його допомогою можна проаналізувати візуальні дані та отримати величини субпікселів R, G, B (red, green, blue – червоний, зелений, синій), H, S, B (hue, saturation, brightness). Таким чином, цей засіб разом із цифровим фотоапаратом, камерою або сканером можна використати як колориметр для кількісного аналізу розчинів. До недавнього часу процедура визначення концентрацій за допомогою цього програмного засобу була трудомісткою: потребувала побудови градуювальних графіків та порівняння кольорів стандартів з кольором зразку вручну. Розроблено новий модуль „Колориметр”, за допомогою якого можна швидко налаштувати програмний засіб для визначення концентрації речовин у статичних і динамічних системах.

Перед налаштуванням, цього модулю завантажується малюнок із стандартом/стандартами та зразком/зразками або приєднується вебкамера для отримання даних в режимі реального часу. Після цього створюється макрос та шляхом перетягування до лівої панелі вікна макросів додається пристрій „Колориметр”.

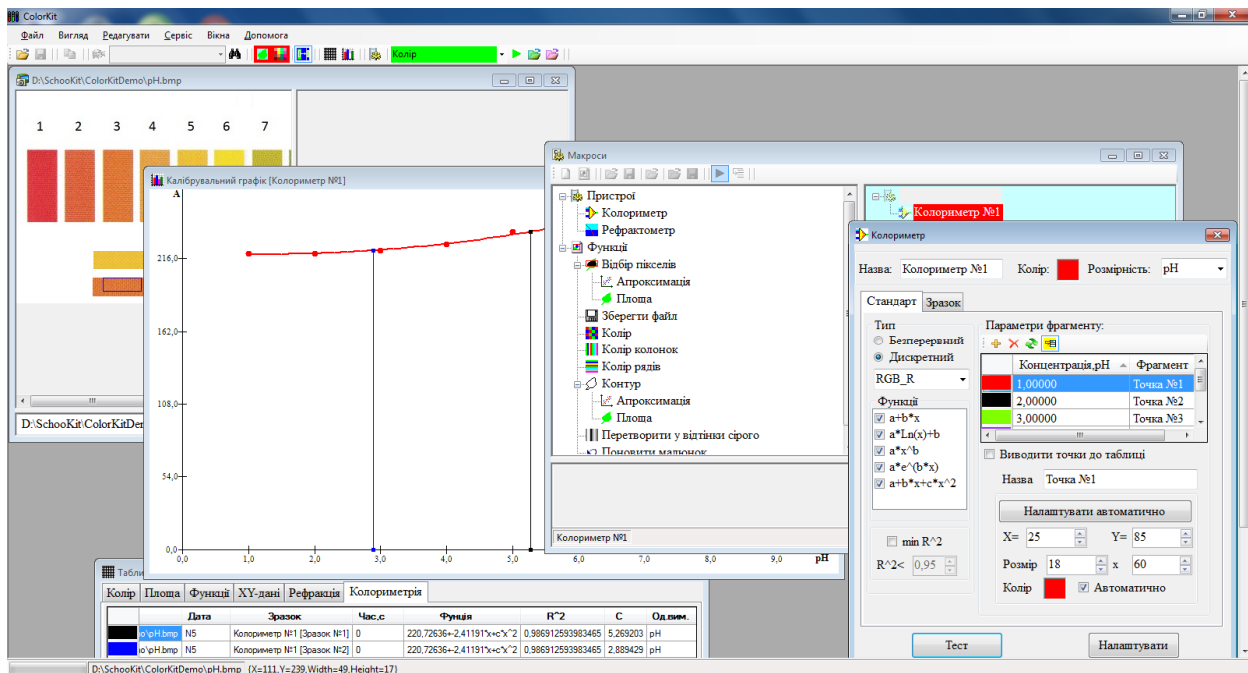


Рис.1. Інтерфейс програмного засобу.

Потім користувач повинен зробити налаштування у вікні „Колориметр”.

В верхній частині вікна вводяться загальні налаштування: „Назва”, „Колір” та „Одиниці вимірювання”. Параметри „Назва” та „Колір” призначені для ідентифікації пристрою при виведенні даних у таблиці та на графіки (назва колориметра, колір заголовка рядка таблиці, колір лінії точки).

Вікно налаштування має дві вкладки “Стандарт” та “Зразок”.

Вкладка “Стандарт” призначена для налаштування параметрів фрагментів стандартних розчинів. Вона включає такі групи налаштувань: „Тип”, „Функції”, „Параметри фрагменту”. Група „Тип” об’єднує налаштування способу обробки даних. Вибір типу стандарту здійснюється з використанням кнопок “Безперервний / Дискретний”. Якщо для градування використовується серія кювет однакової довжини з розчинами різної концентрації або інші дискретні стандарти, то необхідно вибрати параметр „Дискретний”. При використанні стандарту з безперервною градацією кольору, наприклад, кювета „оптичний клин” – необхідно вибрати “Безперервний”.

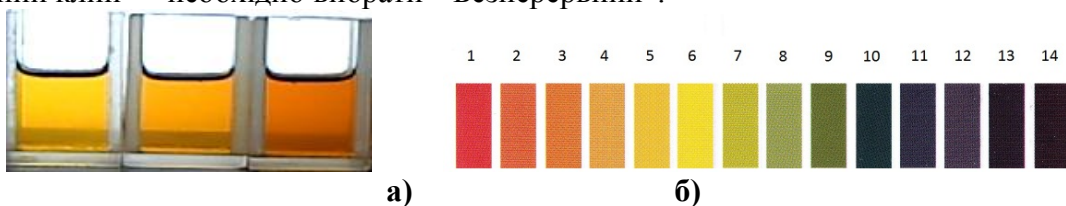


Рис.2. Дискретні стандарти: а) кювети однакової довжини з розчинами різної концентрації; б) паперовий стандарт рН.

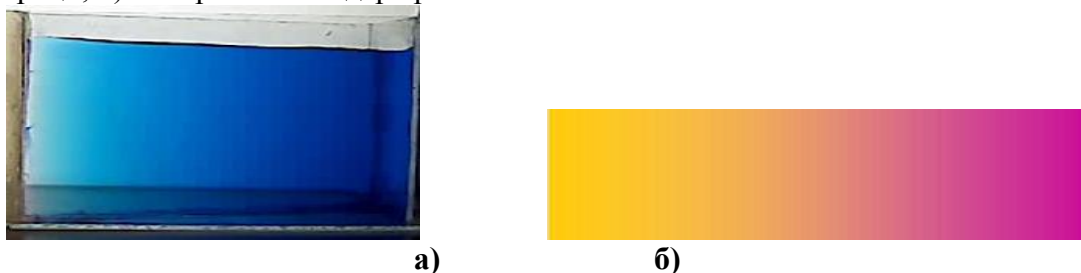




Рис.3. Безперервні стандарти: а) кювета „оптичний клин”; б) паперовий стандарт.

У списку, що розкривається, „Тип обробки даних” вибирається параметр, який використовується для оцінки оптичної густини:

- BW – малюнок перетворюється у відтінки сірого, а потім використовуються величини червоних субпікселей;
- RGB_R – використовуються величини червоних субпікселей;
- RGB_G – використовуються величини зелених субпікселей;
- RGB_B – використовуються величини синіх субпікселей;
- HSB_H – використовуються величини параметра „Колір” (“Hue”);
- HSB_S – використовуються величини параметра „Насиченість” (“Saturation”);
- HSB_B – використовуються величини параметра „Яскравість” (“Brightness”);

Лист „Функції” призначений для налаштування функцій апроксимації точок стандарту. Програмний засіб апроксимує отримані дані всіма відміченими функціями та вибирає найкращу апроксимацію за максимальним значенням коефіцієнта детермінації R^2 . Якщо обрано опцію $\min R^2$, то активується поле для вводу числа: „Закінчити вибір коли величина R^2 перевищить критерій. В цьому випадку програмний засіб апроксимує дані функціями в порядку їх розміщення на листі. Якщо буде досягнуто критерій R^2 , який рівний або більший за встановлену величину, то ця функція буде вибрана як оптимальна. Цей спосіб раціонально застосовувати при великій кількості стандартів для прискорення обчислень. Функції слід розмістити в порядку найбільш очікуваного позитивного результату за допомогою панелі над листом функцій.

Група „Параметри фрагменту” містить таблицю та панель налаштувань параметрів фрагменту. ПЗ підтримуються безперервні стандарти як із вертикальною, так і горизонтальною градацією кольорів. Якщо було обрано безперервний стандарт, то на панелі інструментів над таблицею треба вибрати відповідно до типу стандарту (горизонтальна чи вертикальна градація): параметр X-градієнт  або Y-градієнт . Виділити стандарт. Встановити кількість точок, які будуть взяті для апроксимації на панелі інструментів над таблицею. Натиснути на кнопку „Налаштувати автоматично” на панелі налаштування фрагменту.

Якщо обрано дискретний стандарт, то необхідно додати певну кількість точок стандарту натисканням на кнопку (+), ввести значення стандартів (наприклад, величини концентрацій градувальних розчинів) до таблиці. Виділити область фотографічного об'єкту, що відповідає кольору точки (наприклад, рН=1 відповідає червона область на шкалі (рис.3б)), натиснути кнопку „Налаштувати автоматично”. Операцію необхідно повторити зі всіма точками стандарту. Результат апроксимації можна переглянути, натиснувши на кнопку „Тест”.

Після налаштування вкладки **“Стандарт”** необхідно налаштувати вкладку **„Зразок”**. Для цього необхідно виділити область зразка та натиснути на кнопку „Додати” (+). Буде додано рядок до таблиці зразків. Якщо зразків декілька, то процедуру необхідно повторити.

Перед занесенням налаштувань до макросу доцільно натиснути кнопку “Тест”. При цьому буде побудовано градувальний графік та виведено значення величин зразків у таблицю та на графік (рис. 1). Після закінчення налаштування необхідно натиснути кнопку „Налаштувати”. Макрос готовий до використання.

При використанні ПЗ в якості динамічного колориметра необхідно визначити інтервал відбору візуальних даних із вебкамери або фільму. Для цього необхідно, використовуючи контекстне меню, відкрити вікно налаштувань макросу та встановити параметр “Інтервал”. Отримані дані можуть аналізуватися користувачем у графічному вигляді безпосередньо при виконанні експерименту. Числові дані виводяться до таблиць і можуть бути збережені на диску для подальшої обробки, наприклад в Microsoft Excel.

При використанні вебкамери, як датчика, візуальні дані можуть бути збережені у вигляді фотографій або фільму. Для цього необхідно застосувати функцію „Зберегти файл”.

Розроблене програмне забезпечення використовується у науково-дослідній роботі студентів при вивченні аналітичної хімії, а також при виконанні науково-дослідних та

дипломних робіт. Програмне забезпечення апробовано також у школах Харкова та області при виконанні МАН та екологічних проектів школярів <http://hnpu.edu.ua/uk/zvyazok-z-shkolamy-ta-proforiyentaciyna-robota-kafedry-himiyi>, <http://hnpu.edu.ua/uk/metodologiya-i-metodyka-vykladannya-specialnyh-dyscyplin-u-pedvuzi-i-zagalnoosvitniy-shkoli>.

ДОЦІЛЬНІСТЬ ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ «АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В АГРОНОМІЇ» СТУДЕНТАМИ АГРОНОМІЧНИХ СПЕЦІАЛЬНОСТЕЙ

Горбунова Н.О., Осінська А.Ю.

Житомирський національний агроекологічний університет, nadezhgor@rambler.ru

Згідно Закону України «Про вищу освіту» одними з основних завдань ВНЗ є провадження на високому рівні освітньої діяльності, яка забезпечує здобуття особами вищої освіти відповідного ступеня за обраними ними спеціальностями; провадження наукової діяльності шляхом проведення наукових досліджень і забезпечення творчої діяльності учасників освітнього процесу, підготовки наукових кадрів вищої кваліфікації і використання отриманих результатів в освітньому процесі; забезпечення органічного поєднання в освітньому процесі освітньої, наукової та інноваційної діяльності [1].

ВНЗ повинні орієнтуватися при підготовці фахівців на кінцевих споживачів освітнього продукту – роботодавців, оскільки існує гостра проблема працевлаштування випускників ВУЗів, а підприємства відчують гостру потребу у компетентних висококваліфікованих фахівцях [2].

Серед найважливіших вимог роботодавців до компетенцій, необхідних для успішного працевлаштування майбутнього агронома, можна виділити компетенції, що формуються під час вивчення хімічних дисциплін, а саме: знання методик лабораторних досліджень, вміння проводити лабораторні дослідження ґрунтів з метою розрахунку оптимальних доз добрив, необхідних для забезпечення максимальної врожайності.

Враховуючи специфіку вивчення хімії, в умовах постійного зменшення кількості аудиторних годин, відведених на вивчення хімічних дисциплін, набути практичних навичок і високого рівня формування хімічної складової професійної компетентності при самостійному вивченні хімічних дисциплін практично неможливо.

Практичний досвід, який студенти набувають при проведенні експериментальних досліджень на лабораторних роботах має надзвичайно важливе значення для формування хімічної складової професійної компетентності майбутнього агронома. Забезпечити набуття такого досвіду студентами можливо за рахунок включення додаткових спецкурсів хімічного спрямування до варіативної складової навчальних планів [3].

Однією з таких дисциплін є «Аналітичні дослідження в агрономії», яка може проводитися з використанням матеріально-технічної бази навчальних лабораторій і хіміко-аналітичної лабораторії кафедри хімії ЖНАЕУ, які успішно використовуються при проведенні аналогічних занять для підготовки майбутніх екологів [4]. При вивченні цієї навчальної дисципліни студенти матимуть змогу набути практичних навичок проведення лабораторних досліджень, застосувати теоретичні набуті знання з хімії на практиці, а саме:

- ✓ засвоїти прийоми безпечного використання реактивів і виконання робіт;
- ✓ навчитися готувати і правильно зберігати необхідні для проведення аналізів хімічні реактиви, розчини різної концентрації;
- ✓ ознайомитися з лабораторним посудом, його призначенням, особливостями використання, правилами підготовки хімічного посуду до проведення аналітичних робіт;
- ✓ навчитися правильному користуванню хімічними приладами, набути практичних навичок з їх установки, регулювання і експлуатації;
- ✓ освоїти загальні прийоми виконання хімічного аналізу: підготовку проб до аналізу, зважування, титрування, осадження, випарювання, фільтрування;

- ✓ ознайомитися з методиками і освоїти техніки кількісного аналізу: вагового, титриметричного, фотоколориметричного, потенціометричного тощо;
- ✓ навчитися проводити хімічний аналіз ґрунтів для оцінки їх родючості, розрахунку оптимальних доз добрив;
- ✓ набути навичок проведення розрахунків за результатами аналізів, побудови калібрувальних графіків, давати оцінку точності проведення аналізу та достовірності отримання результатів;
- ✓ навчитися оформляти необхідну поточну і вихідну документацію.

Таким чином, введення до варіативної частини навчальних планів підготовки студентів агрономічних спеціальностей дисципліни «Аналітичні дослідження в агрономії» має величезний потенціал для підвищення професійної компетентності майбутніх фахівців-агрономів.

1. Закон України «Про вищу освіту». Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1556-18/page>

2. Бакушевич І. В. Використання міжнародного досвіду для мережевої взаємодії бізнесу, освіти і науки України / І. В. Бакушевич, А. В. Гороцинський, С. С. Слава // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Економіка. – 2015. – Вип. 1 (45). – Т. 1. – С. 90-93.

3. Горбунова Н. О., Кудинський В. В. Хімічні дисципліни як теоретична і практична основа діяльності агронома // Хімічні аспекти екології : зб. матеріалів VIII міжфакультетської наук.-пізнав. конф. викл. та студ. кафедри хімії ЖНАЕУ, (Житомир, 18 листопада 2015 р.). – Житомир, 2015. – С. 6-9.

4. Заблоцька О. С., Горбунова Н. О., Хандрика Н. П. Створення хіміко-аналітичної лабораторії кафедри хімії ЖНАЕУ та перспективи її використання для формування професійної компетентності майбутніх фахівців-екологів // Матеріали науково-практичної конференції науково-педагогічних працівників ЖНАЕУ за результатами НДДКР. – Житомир: В-во ЖНАЕУ, 2016.

ХІМІЧНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ ЯК ФОРМА ОРГАНІЗАЦІЇ НАВЧАЛЬНИХ ЗАНЯТЬ В СЕРЕДНІЙ ШКОЛІ

Горощенко А.М.

Житомирська загальноосвітня школа І-ІІІ ступенів №8, Zosh8@ukr.net

Одним з основних завдань сучасної школи є підготовка учнів до самостійного життя. Особливої значимості при цьому набуває хімічний експеримент, який визначається як форма організації навчальних занять що направлена на поглиблення, розширення та корекцію знань учнів, підвищення їх пізнавальної діяльності та використання теоретичних знань у повсякденному житті. « За допомогою хімічного експерименту встановлюється взаємозв'язок між теорією і фактами в різних поєднаннях» (Н.Н. Чайченко) [4, с. 64).

Відповідно до сучасної програми з хімії для загальноосвітньої, школи до кожної теми вказано види хімічного експерименту. Це демонстраційні досліди, лабораторні роботи, практичні роботи, домашній експеримент. Для їх виконання можливо використовувати як віртуальну хімічну лабораторію, так і реальний експеримент.

В цій статті ми більш детально зупиняємось саме на проведенні практичних робіт в режимі реального експерименту, оскільки в системі блочного викладання хімії (що практикується в ЗОШ І-ІІІ ступенів №8 м. Житомира) саме ці роботи можуть бути уроками фронтального опрацювання матеріалу певного блоку, а крім, того виконують і функцію контролю.

В перший рік вивчення хімії (7 клас) практичні роботи необхідно виконувати учням фронтально, щоб оволодіти елементарними навичками, звикнути працювати з реактивами, навчитись збирати найпростіші прилади, дотримуватись правил техніки безпеки. Для створення сприятливих умов щодо прояву максимальної самостійності учнів бажано продемонструвати досліди через віртуальну лабораторію, звернути увагу на прийоми роботи - і лише потім дати виконати учням ці досліди самостійно, під контролем та керівництвом вчителя.

В 8 та 9 класах практичні заняття проводяться так, як рекомендує методика, тільки більше уваги приділяється самостійності учнів, питанню самообслуговування, виробленню у них практичних навичок. Саме з 8 класу необхідно привчати дітей працювати самостійно за декількома варіантами (не менше 4-х), інакше учні, які сидять поруч, будуть виконувати одночасно одну і ту ж роботу, що небажано. Переходити на виконання практичних робіт тільки за варіантами можливо лише в 9-му класі.

В 10-11 класах, методика проведення практичних робіт різна, в залежності від профілю навчання. Учні, які вивчають хімію на рівні стандарту чи академічному, проводять практичні роботи, використовуючи вже добре відомі методики. В програмі хіміко-біологічного профілю практичних робіт значно більше (13 - у 10 класі та 18 - у 11 класі), і вони повинні нести не тільки навчальну але й контролюючу функцію, замінюючи частково уроки тематичного оцінювання.

Особливу увагу необхідно звернути на практичні роботи «Рішення експериментальних задач», які є у кожній темі програми. Виконуючі ці роботи учні повинні самостійно визначати речовини за якісним складом, практично здійснювати ланцюжок хімічних перетворень згідно заданих схем, розділяти різноманітні суміші, виконувати перекристалізацію та очищення речовин. Тому, при контролі виконання цих практичних робіт, необхідно оцінювати не тільки рівень засвоєння знань та застосування їх в процесі самостійного експериментування, але й рівень сформованості експериментальних вмінь та навичок: вміння планувати експеримент, висувати гіпотезу про способи вирішення експериментальних задач, формувати індуктивні та дедуктивні висновки, здійснювати само та взаємоконтроль, обговорювати зміст експериментального завдання та отриманих в процесі експериментування результатів .

Під час такої діяльності учні поступово оволодівають сучасними методами наукового дослідження, що супроводжуються процесами психологічної адаптації до умов реального життя.

1. Навчальна програма для загальноосвітніх навчальних закладі «хімія» 7-9 клас (зі змінами, затвердженими наказом МОН України від 29.05.2015 №585).
2. Програми для профільного навчання учнів загальноосвітніх навчальних закладів Хімія 10-11 класи. – Тернопіль: Мадрівець, 2011-240 с.
3. *Ф.Ф. Боєчко, В.М.Найдан, А.К. Грибов* Лабораторно-практичні заняття з органічної хімії. Київ: Перун, 1984- 158 с
4. *Н.Н Чайченко.* Сучасна методика формування у школярів тереотичних знань з основ хімії. Суми : Нота Бене, 2001-163 с.
5. *А.М. Горощенко, В.Є. Горощенко.* Блочне викладання хімії.(Опорні схеми та конспекти)// Бібліотека «Шкільного світу»: Хімія. 7 клас Ісеместр: 2007. - 111 с. – С.65.

МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ШКІЛЬНОГО НАВЧАЛЬНОГО ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Грабовий А. К.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, graboviy_ak@ukr.net

Важливе завдання сучасної школи органічне поєднання навчання, виховання та розвитку школярів, формування їх компетентностей. Хімія як навчальний предмет ЗНЗ вносить суттєвий внесок у його розв'язування. Провідне місце у викладанні хімії займає шкільний хімічний експеримент. Це основний і специфічний метод навчання, який безпосередньо ознайомлює з хімічними явищами і одночасно розвиває пізнавальну діяльність учнів.

Водночас за останні роки інтерес до шкільного хімічного експерименту значно знизився.

З огляду на це, початковою є потреба аналізу й узагальнення шкільної практики використання навчального хімічного експерименту та розробки його теоретико-методичних засад розвитку в умовах модернізації шкільної хімічної освіти. А це спричинює перед нами завдання висвітлити пізнавальне значення шкільного навчального експерименту [1].

В результаті аналізу літературних джерел з'ясовано, що хімічний експеримент відіграє суттєву роль в успішному розв'язанні навчально-виховних завдань в навчанні хімії в ЗНЗ в таких напрямках: 1) як первинне джерело пізнання речовин і явищ; 2) як єдиний засіб формування практичних умінь і навичок учнів; 3) як важливий засіб для розвитку, вдосконалення та закріплення теоретичних знань; 4) як метод перевірки знань та умінь учнів; 5) як засіб формування інтересу, мотивацій учнів до вивчення хімії; 6) засіб формування методичних знань учнів з хімії, ключових та предметних компетенцій, вмінь і навичок самоосвіти тощо.

Важливе пізнавальне значення має учнівський експеримент в якому поєднується розумова діяльність учнів з практичною. Це виявляється в тому, що виконуючи досліди учень змінює об'єкт вивчення. З огляду на це він може бути віднесений до одного з видів практики. Важливість учнівського експерименту полягає в тому, що під час його виконання учні самостійно здобувають знання, при цьому уточнюються уявлення про об'єкт вивчення, ознайомлюються з методами досліджень в хімічній науці. Поєднання розумової і фізичної діяльності є важливою умовою розвитку учнів. Активно впливаючи на об'єкт вивчення, учні творчо приймають участь в дослідженні, що підвищує їх інтерес до навчання, активізує мислення. Процес мислення активізується тим, що учні безпосередньо беруть участь у всіх стадіях експерименту: а) під час підготовки експерименту (вчитель ставить навчальну проблему, з'ясовує, що учні знають стосовно майбутнього експерименту і в разі потреби знайомить учнів з технікою експерименту); б) під час спостереження експерименту; в) під час формування висновків з експерименту.

Важлива роль експерименту в реалізації дослідницького методу навчання. Особливість його полягає в тому, що учні ведуть пошукову навчально-пізнавальну діяльність щодо набування нових знань, застосування їх на практиці. Найбільше дослідницький експеримент реалізується під час розв'язування експериментальних задач різного ступеня складності відповідно до підготовки учнів.

Навчальний хімічний експеримент відіграє важливу роль в реалізації проблемного, розвивального, особистісно орієнтованого навчання [2].

В проблемному навчанні, як показує практика, експеримент не тільки є ілюстрацією до навчального матеріалу, що вивчається, але й слугує джерелом нових знань, формує в учнів пізнавальний інтерес до навчального предмету і розвиває творче мислення.

Важлива роль в навчанні хімії належить проблемно-розвивальному експерименту, який не тільки сприяє створенню проблемної ситуації, але й спонукає учнів до пошуку нових знань. За такого способу навчання учні постійно залучаються до розв'язання проблемних ситуацій різної складності з опорою на конкретне джерело знань – хімічний експеримент.

В пошуковій ситуації учні виступають в ролі активних учасників пізнавального процесу: вони формують проблеми, висувують гіпотези, складають план теоретичної або експериментальної перевірки гіпотез, роблять самостійні висновки. Моделювання різноманітних напрямків перебігу хімічних реакцій, що проводиться на основі проблемних дослідів, відображає фактично новий етап в розумінні властивостей речовин і сприяє розвитку мислення учнів, а також появи у них інтереса до науки.

Велике виховне значення має емоційний вплив хімічного експерименту. Експеримент впливає на учнів, забезпечуючи їх інтерес як зовнішніми ефектами, так і глибоким внутрішнім змістом, викликаючи почуття задоволення одержаними результатами. Окрім того, навчальний хімічний експеримент сприяє посиленню загальнокультурної компоненти шкільної хімічної освіти. Цьому сприяє історико-пізнавальний матеріал про наукові відкриття, про роль експерименту в житті суспільства.

Формуванню полікультурних компетенцій учнів сприяє використання на уроках хімії спеціально підібраних уривків з художньої і науково-популярної літератури, поетичних творів, які розкривають сутність хімічних процесів.

Навчальний хімічний експеримент відіграє важливу роль в екологічному вихованні школярів, розкриває суть екологічних проблем, формує навички екологічно грамотної поведінки в побуті й довкіллі, позбавляє "хемофобії". Програмами з хімії передбачено демонстраційні дослідів, які висвітлюють вплив хімічних речовин, алкоголю, наркотичних речовин, тютюнопаління на здоров'я людини.

Навчальний хімічний експеримент сприяє реалізації компетентісного підходу щодо формування експериментальних умінь і навичок учнів. Набуті експериментальні уміння будуть для учня компетентісними, якщо він зуміє їх мобілізувати, застосовувати в практичній ситуації. З метою розкриття практичного значення хімічного експерименту можна використати наступні методичні прийоми: 1) неповна демонстрація дослідів; 2) використання елементів пошуково-дослідницької роботи; 3) рольові ігри; 4) використання завдань у тестовій формі; 5) використання творчих задач-малюнків; 6) розв'язування експериментальних ситуаційних задач.

Однією із визначальних тенденцій сучасної освіти є її спрямування на технологізацію предметного навчання. Навчальний хімічний експеримент є засобом реалізації технологій навчання хімії в ЗНЗ: програмоване навчання (тести, диктанти, алгоритми), опорні конспекти, групове, різнорівневе, розвивальне навчання, дидактична гра. Об'єднує технології навчання і хімічний експеримент спрямованість на особистість школяра, на одержання глибоких і міцних знань з хімії, формування експериментальних умінь і навичок, предметних компетенцій.

Навчальний хімічний експеримент сприяє посиленню методологічної спрямованості шкільної хімічної освіти. В чинних програмах з хімії передбачено ознайомлення учнів з основними методами і формами наукового пізнання.

Зміст курсу хімії ґрунтується на провідних світоглядних ідеях, як от: 1) пізнаваність матеріального світу; 2) дискретність матерій; 3) ієрархія рівнів структурної організації матерій; 4) матеріальна єдність світу; 5) причинно-наслідкові зв'язки у природі; 6) значення хімії для розв'язання глобальних проблем людства (продовольчої, енергетичної, сировинної).

Таким чином, врахування вчителем пізнавальної ролі навчального хімічного експерименту сприятиме забезпеченню якісного виконання експериментальної частини програми з хімії, сприятиме успішному формуванню експериментальних умінь і навичок учнів, їх компетенцій.

1. *Грабовий А. К.* Теоретико-методичні засади навчального хімічного експерименту в загальноосвітніх навчальних закладах : Монографія. – Черкаси : ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2012. – 376 с.

2. *Сурін Ю. В.* Методика проведения проблемных опытов по химии : Развивающий эксперимент. – М. : Школа-Пресс, 1998. – 144 с.

ПІДГОТОВКА ХІМІКІВ ДО ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ ДІЯЛЬНОСТІ ЗАСОБАМИ ІНДИВІДУАЛІЗАЦІЇ НАВЧАННЯ

Євдоченко О. С.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, evdochenko_lena@ukr.net

Формування експериментальних та дослідницьких умінь хіміків є основною складовою їх підготовки до майбутньої діяльності, оскільки забезпечує успішне виконання ними експерименту, як основного методу хімічної науки, який є провідним для майбутньої професійної діяльності.

Відповідно до сучасного проекту державного стандарту спеціальності 102 Хімія, фахівці-хіміки повинні володіти наступними професійними вміннями:

- практичними, що дозволять їм безпечно виконувати професійні обов'язки;
- здійснювати лабораторні дослід, використовуючи основні операції хімічного експерименту;
- проводити кількісні вимірювання та описувати одержані експериментальні дані;
- використовувати типові хімічне обладнання та реактиви.

Для забезпечення формування таких умінь ми пропонуємо активізовувати експериментальну діяльність студентів починаючи з першого курсу навчання, інтенсивно включаючи їх у різноманітні її види (виконуючи хімічний експеримент у виховних цілях, на індивідуальних заняттях з хімічного експериментування).

Аналізуючи підготовку студентів-першокурсників до лабораторних занять із дисципліни «Техніка хімічного експерименту», нами отримані наступні результати: 38,04% студентів відчують себе готовими до проведення лабораторних експериментів та прагнуть їх виконувати на лабораторних заняттях; 26,92% , не впевнені у власних знаннях та вміннях і намагаються відмовитись від активної участі в експериментальній роботі 21,08% вважають себе неготовими до проведення експерименту, оскільки до цього практично жодного разу його не проводили, а інколи і не спостерігали.

Таким чином, на одному лабораторному занятті викладач формує відсутні вміння та розвиває і вдосконалює вже наявні. Домогтись цього можна використавши індивідуальні завдання для студентів різного рівня навченості.

Враховуючи досвід вчених педагогів (Є.Рабунський, О.Кірсанов, Д.Ісаєв, І.Унт, О.Габрієлян, З.Калмикова), та поділяючи їх думку, ми вважаємо, що індивідуалізація навчальної діяльності, як одна із засад розвиваючого навчання забезпечить формування та розвиток експериментальних умінь, з опорою на зону найбільшого розвитку студентів.

Реалізувати індивідуалізаційний підхід до формування експериментальних умінь ми пропонуємо через диференціацію завдань для підготовки до лабораторних занять. Так, в зошитах із друкованою основою є перелік реагуючих речовин, а обрати механізмів проходження реакції, посуд, обладнання, техніку виконання, правила техніки безпеки, скласти рівняння відповідних реакцій та зазначити умови, в яких відбувається реакція, студенти мають самостійно. Тобто, при визначених вихідних відомостях про вихідні речовини, які взаємодіятимуть, переважну техніку виконання експерименту студенти опрацьовують самостійно, відповідно до індивідуальних особливостей, рівня навченості та впевненості у своїх експериментальних вміннях.

Так, при вивченні класифікацій хімічних реакцій ми пропонуємо кожному студенту обрати по одному прикладу реакцій: розкладу, сполучення, обміну, заміщення та підготуватися до їх проведення. При чому варіанти вихідних речовин зазначені у лабораторному зошиті. Таких варіантів ми пропонуємо до виконання десять, що забезпечить можливість кожному підготуватися до реалізації різних за складністю експериментів. На занятті викладач розподіляє варіанти завдань в ході виконання лабораторних експериментів, враховуючи індивідуальні особливості студентів (див.Табл.1).

Таблиця 1.

Розподіл варіантів відповідно до рівня сформованості експериментальних умінь студентів.

Рівень сформованості експериментальних умінь	№ варіанту	Реагенти
Низький	1	Розчин алюміній (III)хлориду, розчин натрій гідроксиду.
	2	Розчин етанової кислоти, розчин калій гідроксиду.
	3	Металічний натрій, вода.
	4	Кристалічний амоній дихромат.
середній	5	Порошок заліза, порошок сірки.
	6	Розчин ферум (III)гідроксиду.
	7	Фольга алюмінієва, концентрований рочин натрій гідроксиду.
високий	8	Водень, кисень.
	9	Фосфор (V) оксид.
	10	Пластинки міді, розчин ферум (II)сульфату.

Таким чином, використання індивідуального підходу та диференціації завдань в ході підготовки студентів до лабораторного заняття призводить до того що:

- кожен студент опрацьовує і готується до проведення різних хімічних експериментів, що дозволить йому сформуванати відсутні та розвинути вже існуючі експериментальні вміння;
- забезпечуються умови успішності у навчанні, шляхом розподілу варіантів завдань відповідно до рівня сформованості експериментальних умінь, які з часом вдосконалюються;
- створюється система не лише вмінь використовувати хімічний експеримент у навчальних цілях, а й здатність застосовувати його у хімічних дослідженнях і майбутній професійній діяльності.

Отже, формування та вдосконалення експериментальних умінь студентів, яке передбачає включення їх в активну розумову та пошуково-творчу діяльність, відіграє важливу роль у становленні висококваліфікованих та конкурентоспроможних спеціалістів-хіміків.

РОЛЬ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН У ФОРМУВАННІ КЛІНІЧНОГО МИСЛЕННЯ МАЙБУТНЬОГО МЕДПРАЦІВНИКА

Існюк Т.В.

КВНЗ «Житомирський інститут медсестринства», tisniuk@gmail.com

Сучасні вимоги потребують професійного напрямку фундаментальних дисциплін в медичній освіті. Однією з них є хімія, тому викладання її повинно мати чітко виражену медико-біологічну орієнтацію. Головна мета викладання медичної та біоорганічної хімії - дати загальні уявлення про зв'язок між структурою хімічних компонентів живої матерії та їх біологічними функціями. Недарма Парацельс вважав хімічними всі процеси в організмі людини. Вивчення найважливіших питань хімії сприятимуть здатності застосовувати їх для розкриття суті фізико-хімічних процесів, що відбуваються в живому організмі. Це покращує засвоєння студентами інших теоретичних та клінічних дисциплін.

Хімія відноситься до базових дисциплін. Саме вона разом з біохімією дають природничо-науковий матеріал для формування наукової картини світу та всебічного світогляду. Ще М.В.Ломоносов писав: „Медик без достатнього пізнання хімії досконалим бути не може”[1]. Тому основним напрямком медичного закладу є підготовка висококваліфікованих фахівців, які діагностують захворювання не тільки по наявності клінічних симптомів, але розуміють і зміни біохімічних процесів, що призводять до виникнення тієї чи іншої патології. Патогенез багатьох хвороб обумовлений саме змінами метаболізму в клітинах, що призводить до ураження органел та руйнування клітин. Глибокі знання біологічної хімії забезпечують розуміння патогенезу захворювань на молекулярному рівні.

Клінічне мислення в широкому сенсі - це специфіка розумової діяльності медичного працівника, що забезпечує ефективне використання даних науки та особистого досвіду стосовно конкретного хворого. Розвиток «розумового бачення», уміння включити будь-який симптом у логічний ланцюг міркувань - ось що необхідно для клініциста.

Завдання викладача – навчити студента працювати ефективно, донести професійну клінічну значимість кожної теми. Важливим елементом такого навчання є ситуаційні задачі. Рішення задач вимагає від студента не тільки певного рівня теоретичної підготовки, але і аналітико – синтетичної, творчої діяльності, що є необхідною складовою у формуванні клінічного мислення студента.

Задачі мають бути складені так, щоб максимально пов'язати теоретичні питання теми з виходом у практику. Наприклад, під час вивчення теми «Хімічна рівновага. Добуток розчинності», студентам пропонується розв'язати задачу: « Чи достатньою є концентрація катіону кальцію у плазмі крові для формування кісткової тканини - утворення осаду CaHPO_4 , якщо $c(\text{Ca}^{2+})=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{HPO}_4^{2-})=2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{ДР}(\text{CaHPO}_4)=2,7 \cdot 10^{-7}$ моль²/л² ?» та дати обґрунтовані відповіді на питання: 1. Яка концентрація йонів кальцію в плазмі крові є нормальною? 2. Яке середовище плазми крові сприяє переходу кальцій гідрогенфосфату в гідроксоапатит? 3. До яких хвороб призводить недостатня концентрація йонів кальцію та фосфат-йонів? Для відповідей на ці питання студент повинен добре знати теоретичний матеріал, розуміти, що наслідки порушення гетерогенної рівноваги у загальному гомеостазі організму пов'язані з такими патологіями як нефрокальциноз, жовчнокам'яна хвороба, які є результатами зсуву рівноваги за участю важкорозчинних солей. Крім того, в біосистемах, які належать до гетерогенних, постійно відбувається утворення і розчинення мінеральної основи кісткової тканини. Тому вивчення процесів, пов'язаних зі зсувом хімічної рівноваги, а також чинників, що на неї впливають, є необхідною складовою розуміння вищевказаних патологій. Розв'язування ситуаційних задач розширює кругозір студентів, пов'язує теорію з практикою, створює базу для подальшого вивчення клінічних дисциплін і оволодіння професійними навичками.

Хімічний експеримент у процесі вивчення медичної хімії можна розглядати як творчу діяльність викладача спрямовану на «озброєння» студентів певною системою знань, умінь і навичок. Важливо, щоб хімічний експеримент використовувався для отримання нових знань, постановки перед студентами пізнавальних проблем. Студенти мають знати для чого проводять той чи інший дослід, яке теоретичне значення він має, на яке запитання допомагає відповісти. Наприклад, проводячи якісні реакції на виявлення альдегідної групи, доцільно наголосити, що пробу Троммера застосовують в медичній діагностиці для встановлення наявності глюкози в сечі. Дуже важливо аналізувати результати експерименту, щоб отримати чітку відповідь на поставлене запитання, встановити всі причини й умови, котрі привели до одержання даних результатів.

Для формування у студентів клінічного мислення в структурі освітнього процесу використовують тематичні тести. Наприклад, при вивченні теми «Комплексні сполуки» студент повинен знати, що атоми життєво важливих металів перебувають у живому організмі переважно у вигляді комплексних сполук, а в медицині виділено окремий

напрямок, пов'язаний з використанням комплексонів для регуляції металолігандного балансу – хелатотерапія. Це й допомагають з'ясувати тести:

- Знайти відповідність між біокомплексом та комплексоутворювачем, який входить до складу комплексної сполуки:

1. Хлорофіл 2. Вітамін B₁₂ 3. Гемоглобін 4. Карбоангідраза 5. Трилон Б

A. Co²⁺ B. Fe²⁺ C. Fe³⁺ D. Mg²⁺ E. Zn²⁺.

- Комплекси (Трилон Б) в хелатотерапії використовують для :

A. знищення патогенної мікрофлори в шлунку; B. поглинання надлишку газів у кишечнику; C. виведення з організму важких металів та лікування металонадлишкових станів; D. зняття спазмів гладенької мускулатури; E. лікування мегалобластичної анемії.

Виконання індивідуальної роботи та обговорення її результатів створюють необхідні умови для прищеплення професійних умінь та навичок, розвитку наукового мислення студентів. В даному контексті інтегративного підходу до навчання і студент, і викладач являються суб'єктами навчального процесу, так як тут зберігається повноправна інтерактивність кожного. Викладач при цьому виступає «консультантом», який направляє клінічну думку студента в необхідному напрямку[2].

Навчаючись студент засвоює не монопредметні знання, а у його свідомості формується система знань, умінь, навичок із різних навчальних дисциплін. У процесі взаємозв'язаного навчання відбувається виховання, розвиток і формування особистості. Поряд з тим реалізація міждисциплінарної інтеграції передбачає: побудову взаємозв'язків між навчальними предметами; узгодження системи використання знань, умінь і навичок, набутих студентами на заняттях із суміжних дисциплін; дублювання вивчення одних і тих же питань в різних предметах із різних позицій і точок зору в залежності від значення даного питання в системі предмета. Звичайно такій роботі сприятиме узгодження методів і методичних прийомів навчальної роботи з різних предметів, єдиний підхід до методики формування умінь і навичок при проведенні лабораторно-практичних робіт, проведення комплексних екскурсій, міжпредметних конференцій, олімпіад, виставок, розв'язання задач з екологічним та медичним змістом[3].

Відповідно до нового Державного стандарту базової і повної середньої освіти, хімія як навчальна дисципліна сприяє формуванню уявлення про природу, створює цілісну картину розуміння взаємозв'язку будова – властивості – застосування, забезпечує міждисциплінарні зв'язки з клінічними дисциплінами, спрямовані на формування фахової компетентності та має вагомий вплив на формування у студентів ціннісного ставлення до науки і до людини.

1. Слово о пользе химии, в публичном собрании Императорской Академии Наук сентября 6 дня 1751 года говоренное Михаилом Ломоносовым [Электронный ресурс] / ОТИМК альфа : – Режим доступа : http://otimk.ru/files/Lomonosov_himiya.doc

2. Лукашук І.М. Особливості підготовки майбутніх медичних сестер на основі міждисциплінарних зв'язків при вивченні хіміко-біологічних дисциплін/ І.М.Лукашук// Педагогіка формування творчої особистості у вищій і загальноосвітній школах: зб.наук.пр./ [редкол.: Т.І Сущенко(голов.ред.)та ін.] – Запоріжжя: КПУ, 2015. – Вип. 43 (93). – С. 200-208.

3. Шварп Н. В. Формування професійної самосвідомості студентів як педагогічна проблема / Н. В. Шварп // Проблеми сучасності : зб. наук. пр. – Луганськ : Луганський держ. ун-т, 2008. – Вип. 11. – С. 313-319.

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИКЛАДАННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ ДЛЯ СТУДЕНТІВ ЗАОЧНОЇ ТА ДИСТАНЦІЙНОЇ ФОРМИ НАВЧАННЯ

Кизим О. Г.

Національний фармацевтичний університет, anchem@nuph.edu.ua

В Україні підготовка провізорів за заочною та дистанційною формою навчання здійснюється у ВНЗ медичного (фармацевтичного) профілю, зокрема в НФаУ. Заочна та дистанційна форма навчання розширює коло осіб, які бажають здобути вищу освіту, але не можуть навчатись за денною формою. Таким чином, заочна та дистанційна форми навчання виконують певне соціальне замовлення, а також доволі затребувані для здобуття другої вищої освіти.

Специфіка заочної та дистанційної форми навчання полягає у високій питомій вазі самостійної роботи студентів у міжсесійний період і невеликій кількості контактних годин в сесійний період. Згідно з навчальними планами та робочими програмами дисциплін відповідних спеціальностей за заочною та дистанційною формами навчання самостійна робота складає приблизно до 85% загальної кількості годин. В цьому контексті кафедра вбачає свої основні задачі:

- чітко організувати самостійну роботу студентів в міжсесійний період за рахунок створення дистанційного курсу дисципліни та аудиторну роботу у вигляді лабораторних та семінарських занять в сесійний період. Згідно з «Положенням про дистанційне навчання», що затверджено Наказом МОН України № 466 від 25.04.2013 р. та «Положенням про дистанційну форму навчання в НФаУ» на кафедрі створений відповідний дистанційний курс з дисциплін «Аналітична хімія», який включає електронні освітні ресурси чотирьох типів та має типову структуру і використовується студентами заочної та дистанційної форм навчання для самостійної роботи;

- навчально-методичні матеріали мають включати такий обсяг інформації, який дозволив би студенту самостійно, з мінімальною допомогою викладача, оволодіти необхідними йому знаннями, вміннями, навичками. Інформаційний матеріал для самостійної роботи має бути поданий у структурованому вигляді. Для цього був розроблений чіткий алгоритм засвоєння кожної теми у відповідності до основних структурних елементів навчального процесу: лекції, лабораторні та семінарські заняття, самостійна робота;

- кожна тема повинна бути візуалізована у вигляді схем, таблиць, графіків, рисунків, відеороликів з практичних робіт. Такі матеріали представлені як у створеному кафедрою навчально-довідковому посібнику «Аналітична хімія», який детально розкриває зміст тем і розділів дисципліни та мотивує студента до самостійної роботи. В дистанційному курсі дисципліни виділені найбільш вагомні опорні орієнтири (розділи, глави, визначення, терміни), а також опорні теми основних розділів аналітичної хімії для розгляду їх на лабораторних та семінарських заняттях сесійного періоду. Також введено в навчальні матеріали дистанційного курсу з дисциплін «Аналітична хімія» термінологічний словник-довідник;

- орієнтувати дисципліну на різномірне систематичне засвоєння матеріалу суб'єктами навчального процесу різних початкових освітньо-кваліфікаційних рівнів та різних термінів навчання спеціальності 8.12020101 Фармація за рахунок варіювання обсягу, змісту та методів навчання;

- чітко організувати можливість самоконтролю з кожної теми, розділу та дисципліни в цілому.

В Національному фармацевтичному університеті з 01.09.2014 р. згідно Наказу НФаУ № 102 від 26.02.2014 р. введено зміни в організацію контролю самостійної роботи студентів заочної форми навчання в міжсесійний період. З метою якісної реалізації вимог запропонований певний алгоритм дій, згідно з яким викладачі кафедри підготували, адаптували та розмістили на своєму сайті контрольні завдання для виконання контрольних робіт та написання модульних контролів, а також навчально-методичну літературу за темами робочої програми.

Впровадження дистанційної технології навчання в освітньому процесі кафедри аналітичної хімії супроводжувалося використанням досвіду проведення аудиторних контрольних робіт студентами заочної та дистанційної форм навчання. Моніторинг якості аудиторних робіт чітко виявив питання, які студенти засвоюють краще, а на яких слід сконцентрувати увагу на семінарських заняттях в сесійний період. Також на сайті кафедри було розміщено питання банку «Крок-1» із зазначеними вірними відповідями згідно з трьома розділами дисципліни «Аналітична хімія»: якісний аналіз, кількісний аналіз та інструментальні методи аналізу. Цей матеріал дає змогу самостійно багаторазово проводити самоконтроль як за зазначеними темами, так і за всією дисципліною в цілому і таким чином краще підготуватись до написання підсумкових контролів Модуля 1 та Модуля 2.

Таким чином, проводячи імплементацію Закону України «Про вищу освіту» і враховуючи світові та європейські тенденції у реформуванні освітніх систем, заочна та дистанційна форми навчання повинні максимально наблизитись до очної форми навчання.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ПРОЕКТІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Куленко О.А., Стрижак С.В.¹, Гаркович О.Л.²

¹Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

²Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського

Згідно Концепції профільного навчання в старшій школі, метою цього навчання є забезпечення загальноосвітньої профільної та допрофесійної підготовки з хімії відповідно до освітніх потреб, нахилів, здібностей учнів, розвитку в них засобами навчального предмета хімії ключових компетентностей, необхідних для соціалізації і творчої реалізації особистості, надбання навичок самостійної науково-практичної та дослідницько-пошукової діяльності, прагнення до саморозвитку та самоосвіти [2].

Актуальним завданням сьогодення в галузі освіти є підготовка людини, здатної творити і сприймати зміни, нововведення, налаштовані на набуття ціннісно значущих компетенцій, необхідних їй спочатку для самовизначення у виборі профілю навчання, а потім і професійного самовизначення [3]. Як засвідчує аналіз науково-методичної літератури, метод проектів був запропонований американськими вченими Дж. Дьюї та В.Х. Кілпатріком й успішно застосований у педагогічній практиці [4]. Проблема використання методів проектів на сучасному етапі розглядається у працях В.П. Безпалько, О.В. Богомолова, В.Н. Буркова, А.В. Леонтовича, Н.Ю. Пахомова, О.В. Тагліної.

Важливою особливістю навчання хімії в профільній школі є тлумачення її як загальнокультурної цінності й інструменту пізнання навколишнього світу і самого себе. Профільне навчання за своєю ідеєю передбачає суттєве посилення самостійної, пізнавальної і практичної діяльності з використанням активних методів навчання [1]. На особливу увагу заслуговує метод проектів, оскільки створює умови, коли учень може самостійно здобувати нові знання чи застосовувати набуті раніше. Він стимулює інтерес школярів до певних проблем, що передбачає оволодіння відповідною сумою знань і допомагає побачити їх практичну цінність.

Основною ідеєю методу проектів є ідея спрямованості навчально-пізнавальної діяльності на результат, який отримують при розв'язанні тієї чи іншої значущої проблеми [4]. Окрім того, цей зовнішній результат можна побачити, осмислити, застосувати в реальній практиці. Тим часом внутрішнім результатом роботи над проектом стає досвід діяльності – воістину безцінне надбання учня, що поєднує в собі знання та вміння, компетентності й цінності, необхідні для розв'язання різних життєвих проблем.

Метою методу проектів є розвиток пізнавальних навичок учнів, умінь самостійно конструювати свої знання й орієнтуватися в насиченому інформаційному просторі, формування критичного мислення. Для досягнення цієї мети слід навчити учнів самостійно мислити, знаходити й розв'язувати проблеми, використовуючи задля цієї мети знання з

різних сфер науки, техніки, технології, творчих ділянок, розвивати здатність прогнозувати результати й можливі наслідки різних варіантів розв'язання проблеми [4].

З методичної точки зору проект розглядають як спеціально організований учителем і виконуваний комплекс дій, де учні можуть і повинні бути самостійними під час прийняття рішень та відповідальними за результат праці, створення творчого продукту. Таким чином, метод проектів виступає як педагогічна технологія, зорієнтована не на інтеграцію фактичних знань, а на практичне застосування вже наявних знань і набуття нових. При використанні в навчанні методу проектів учні осягають усю технологію розв'язання завдань – від постановки проблеми до представлення результатів виконаного проекту.

Навчання хімії у профільній школі з використанням методу проектів має такі характеристики: актуальність – активна участь учнів у всіх етапах роботи з проектом; міждисциплінарний характер навчання – застосування учнями знань, отриманих раніше з інших дисциплін, повторення, поглиблення й активне використання цих знань у ході виконання проекту; комплексне розв'язання завдань – стимулювання учня до розв'язання реальної складної проблеми, що дозволяє розвивати вміння аналізувати, класифікувати, узагальнювати різноманітну інформацію; мотиваційний характер навчання – вибір тематики проекту близької до інтересів та потреб учня; реалістичність навчання – проект стає реальною частиною життя учня, який бере участь у виконанні проекту, працює з інформацією, готує публікацію або презентацію проекту, відповідає за його результати, аналізує відгуки, отримані про свою роботу; налаштованість на співробітництво – часто при виконанні проекту складаються творчі групи учнів, а також виникають творчі контакти «учитель» – «учень», «клас» – «клас».

Застосування методу проектів передбачає: існування значущої проблеми, що потребує розв'язання шляхом дослідницького пошуку й застосування інтегрованих знань; значущість отриманих результатів (теоретична, пізнавальна); застосування дослідницьких методів при проектуванні; виокремлення й структурування етапів виконання проекту; самостійну діяльність учнів у ситуації вибору. Метод проектів є способом досягнення дидактичної мети через детальну розробку проблеми (тобто технологію), що повинна завершитися цілком реальним, відчутним практичним результатом, оформленим у той чи інший спосіб. У зв'язку із цим, до використання методу проектів висуваються такі вимоги: наявність значущої в дослідницькому творчому плані проблеми або завдання, що потребує інтегрованих знань, дослідницького пошуку для її розв'язання; практична, теоретична й пізнавальна значущість передбачуваних результатів; самостійна (індивідуальна, парна, групова) діяльність учнів; структурування змістовної частини проекту (із зазначенням поетапних результатів); використання дослідницьких методів, що передбачають певну послідовність дій: визначення проблеми й завдань дослідження, що з неї випливають, висування гіпотези їх розв'язання, обговорення методів дослідження, обговорення способів оформлення кінцевих результатів, збір, систематизація й аналіз отриманих даних, підбиття підсумків, оформлення результатів, їх презентація, висновки, висування нових проблем дослідження [4].

Цей метод ураховує необхідність не стільки передавати суму тих чи інших знань, скільки навчити здобувати ці знання самостійно, вміти користуватися набутими знаннями для розв'язання нових пізнавальних та практичних завдань. Він сприяє також набуттю комунікативних навичок і вмінь, тобто, вмінь працювати в різноманітних групах, виконуючи різні соціальні ролі. Метод зорієнтований на розгляд різних точок зору на одну проблему, розвиток умінь користуватися дослідницькими методами, аналізувати факти з різних точок зору, робити висновки.

Метод проектів передбачає розвиток пізнавальних, творчих навичок учнів, умінь самостійно шукати інформацію, розвивати критичне мислення; сприяє самостійній діяльності учнів: індивідуальній, парній, груповій, яку учні виконують упродовж певного відрізка часу; спрямований на розв'язання певної значущої для учнів проблеми, моделюючи діяльність фахівців певної предметної ділянки; вимагає представлення підсумків виконаних проектів у «відчутному» вигляді, у формі конкретних результатів, готових до впровадження;

передбачає співробітництво учнів між собою та вчителем. Досягнення позитивних результатів при використанні методу проектів можливе за умови якісної методичної підготовки вчителя, що включає: знання принципів і вимог до підбору об'єктів і тем проектної діяльності учнів; володіння методикою та організацією навчального проектування; уміння планувати діяльність учнів у ході роботи над проектом; організацію систематичного контролю учнів у ході виконання творчих проектів; підготовку необхідних методичних та дидактичних матеріалів. Цей метод передбачає етапи: пошуковий, аналітичний, практичний, презентаційний, контролюючий і ставить за мету організацію дослідницької творчої діяльності учнів, використання методів самостійної пізнавальної роботи, сприяння розвитку інтелектуальної активності [4]. Результати виконаних проектів повинні бути оформлені у вигляді презентації, відеофільму, альбому, журналу, газети, альманаху, доповіді.

Уміння користуватися методом проектів – показник високої кваліфікації учителя, не випадково цю технологію відносять до технологій ХХІ століття, що передбачає, насамперед, уміння адаптуватися до стрімко змінюваних умов життя. Такі педагогічні технології, побудовані на суб'єкт-суб'єктній взаємодії, стають визначальними, диктують постійний пошук і виступають обов'язковою умовою реалізації принципу відкритості освітньої системи профільної школи. Реалізація цих педагогічних технологій під час навчання хімії в профільній школі має на меті формувати учня нового типу, який повинен володіти уміннями і навичками самостійної роботи, бути готовим до співпраці і взаємодії, наділений досвідом самоосвіти для успішної реалізації в умовах сучасного світу.

1. *Бычков А.В.* Метод проектов в современной школе /А.В.Бычков – М., 2000. –126с.
2. Концепція профільного навчання в старшій школі // Інформаційний Збірник МОН України. – 2003. – № 24. – К.: Пед. преса, 2003. – С. 3 - 15.
3. *Кремень В.Г.* Модернізація системи освіти як важливий чинник інноваційного розвитку держави / В.Г. Кремень // Освіта України. – 2003. – № 34. – С. 2– 5.
4. *Тагліна О.В.* Метод проектів на уроках біології / О.В. Тагліна – Х.: Ранок, 2010. – 160 с.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ МОДЕЛЮВАННЯ УЯВНИХ ПРОФЕСІЙНИХ СИТУАЦІЙ У ФОРМУВАННІ ХІМІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПРОФЕСІЙНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ БАКАЛАВРІВ ЛАБОРАТОРНОЇ ДІАГНОСТИКИ

Ніколаєва І.М.

КВНЗ «Житомирський інститут медсестринства», ircha_z@mail.ru

Поняття «метод» визначають у науці як «спосіб побудови і обґрунтування системи філософського знання; сукупність прийомів і операцій практичного й теоретичного освоєння дійсності» [1, с. 486]. Методи навчання трактуються як «серцевина процесу навчання, ланка, яка зв'язує запроектовану мету і кінцевий результат» [1, с. 492]; певний спосіб досягнення поставленої мети [2]. Активні методи навчання розуміють як методи, які найбільшою мірою забезпечують активність суб'єктів учіння в навчальному процесі [1, с. 494]. За сучасними класифікаціями [2] до активних методів навчання, насамперед, належать проблемні, частково-пошукові й дослідницькі методи [3]. Серед активних методів чільне місце посідає метод моделювання уявних професійних ситуацій. У навчанні майбутніх бакалаврів лабораторної діагностики цей метод полягає в організації ділових ігор, які відображають діяльність цих фахівців у клінічних і санітарно-гігієнічних лабораторіях, пов'язану із застосуванням компетентностей із хімії. У процесі проведення таких ігор у спеціально створеному «професійному середовищі» у студентів стимулюється інтерес до вивчення хімії, усвідомлюється її фахова значущість, розвиваються професійно-орієнтовані хімічні знання, формуються необхідні практичні вміння, навички та особистісні риси. Наведемо *сценарій моделювання уявної професійної ситуації на практичному занятті на тему «Пептиди і білки та їхні властивості»* (дисципліна «Медична хімія»).

Актуальність теми: в лабораторній діагностиці проводять якісний і кількісний аналіз сечі (в загально-клінічних лабораторіях) та кількісний аналіз сироватки крові (в біохімічних лабораторіях) на вміст білку. Ці лабораторні дослідження ґрунтуються на виконанні кольорових реакцій (проб) білків.

Навчальна мета заняття: сформувати такі компетентності з хімії – здатності проводити якісний аналіз розчинів на наявність білка із застосуванням відповідних методик, хімічного обладнання, посуду та реактивів як необхідної передумови визначення певних показників у біологічних рідинах людини; пов'язувати структуру пептидів і білків з їх властивостями та медико-біологічним значенням; здійснювати інтерпретацію отриманих результатів, узагальнювати і формулювати висновки; дотримуватися правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії.

Опис уявної професійної ситуації: в загально-клінічну лабораторію лікарні надійшли зразки сечі хворих нефрологічного відділення. Необхідно провести проби на наявність в них білку та оформити відповідним чином «бланки» аналізів.

Обґрунтування сформульованого професійного завдання: у нормі в сечі білок має бути відсутній. Його поява у зразках свідчить про порушення функціонального стану нирок.

План ділової гри:

1. Отримання умовних «зразків» сечі (пронумерованих пробірок із розчинами білку та без нього).
2. Проведення якісних реакцій на білки за відповідною інструкцією.
3. Оформлення результатів роботи у вигляді звіту та «бланків» аналізів.
4. Звітування про результати проведених досліджень перед «керівництвом» («завідувачем» або «заступником лабораторії», «старшим лаборантом»).

Етапи проведення гри:

- *підготовчий* – оголошення мети практичного заняття, актуальності проблеми, змісту уявної професійної ситуації; обґрунтування сформульованого професійного завдання; видача інструкцій до проведення експерименту та «бланків» аналізів;
- *інструктивний* – проведення інструктажу щодо змісту експерименту та правил техніки безпеки при роботі з хімічними реактивами, посудом, газом, нагрівальними приладами;
- *процесуальний* – безпосереднє розв'язання уявної професійної ситуації (проведення кольорових проб на білок із дотриманням правил техніки безпеки, заповнення «бланків» аналізів, підготовка звіту роботи із встановленням взаємозв'язку між структурою білків, їх властивостями та медико-біологічним значенням, формулювання висновків щодо наявності білку в «зразках» сечі, необхідності повторної здачі аналізу хворими; звітування про результати проведених досліджень перед безпосереднім «керівником»);
- *підсумковий* – обговорення результатів гри (обмін думками, встановлення помилок і позитивних моментів на занятті), оцінка освітньої діяльності студентів.

За результатами проведених досліджень «зразків сечі» на вміст білку студенти заповнюють такий «бланк» аналізів:

Загально-клінічний аналіз сечі на білок № _____		
П.І.П. хворого _____		
Відділення _____		
Метод визначення	Результат (+, -)	Норма
Біуретовий		Білок відсутній
Проба Геллера		
Реакція Фоля		
Проба з сульфосаліциловою кислотою		
Реакція з амоній сульфатом		
Нінгідрінова проба		
Кип'ятіння		
Лаборант _____		
Дата _____		

У курсі «Аналітична хімія» також є всі можливості для формування компетентностей із хімії з використанням методу *моделювання уявної професійної ситуації*. Зокрема, на практичному занятті на тему «Якісний аналіз контрольного розчину» можна скористатися такими варіантами уявних професійних ситуацій, що відбуваються в лабораторіях різних типів:

1. У біохімічну лабораторію надійшли зразки плазми крові для визначення їх електролітного складу – вмісту йонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Необхідно провести лабораторні дослідження зразків плазми крові та оформити відповідним чином «бланки» аналізів.

2. В загально-клінічну лабораторію надійшли зразки сечі для визначення вмісту в них йонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , PO_4^{3-} , Cl^- . Необхідно провести лабораторні дослідження зразків сечі та оформити відповідним чином «бланки» аналізів.

3. В санітарно-гігієнічну лабораторію надійшли зразки стічних вод із промислових підприємств міста для визначення вмісту в них йонів важких металів – Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Необхідно провести лабораторні дослідження зразків стічних вод та оформити відповідним чином «бланки» аналізів.

Застосування методу моделювання уявної професійної ситуації сприятиме формуванню здатностей студентів проводити якісний аналіз, здійснювати обробку, обчислення та інтерпретацію отриманих результатів, узагальнювати і формулювати висновки, пов'язувати будову і властивості йонів біогенних елементів з їх медико-біологічним значенням, дотримуватися правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії, самостійно підвищувати рівень своєї практичної підготовки з хімії шляхом проведення пошукових досліджень, пов'язаних із аналізом біологічних рідин людини та об'єктів довкілля.

1. Енциклопедія освіти / Акад. пед. наук України ; головний ред. В. Г. Кремень. – К. : Юрінком Інтер, 2008. – 1040 с.

2. *Мартиненко С.* Методи навчання та їх класифікація / С. Мартиненко, В. Хоружа [Електронний ресурс]. – Режим доступу : www.pleyady.kiev.ua/index.php?go=Pages&in=view&id=440.

3. *Лукашова Н. І.* Становлення і розвиток методики навчання хімії в загальноосвітніх школах України : дис. ... доктора пед. наук : 13.00.04 / Лукашова Ніна Іванівна. – К., 2011. – 500 с.

ДІЯЛЬНІСНИЙ ПІДХІД У ФОРМУВАННІ ЕКОЛОГІЧНИХ КОМПЕТЕНЦІЙ МАЙБУТНІХ УЧИТЕЛІВ ХІМІЇ

Нінова Т. С., Войденко А. І.

¹Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, ninova@ukr.net

Підготовка кваліфікованого майбутнього педагога у вищій школі вимагає погляду на студента навчального закладу не тільки як на “майбутнього фахівця”, а як на освічену людину, для якого фахова діяльність є певною складовою буття. Такий погляд вимагає певних підходів до освітнього процесу у вищій школі, на думку вчених Н. Сфремової і Н. Маляра [1], це є: забезпечення здатності вищої освіти формувати інтелектуальний потенціал нації з урахуванням змін у виробництві, науці, техніці, інформаційній і комп'ютерній технології; формування і стимулювання запиту на інтелектуальний товар з урахуванням багатоступеневої форми підготовки бакалаврів, спеціалістів, магістрів; створення системи освіти, відповідної потребам ХХІ століття.

Тобто, на сьогодні найважливішим завданням вищої освіти є створення умов для самовираження і саморозвитку людини, що забезпечує оптимізацію відносин між особистістю і соціумом, їх всебічний й різноманітний розвиток. Студент, навіть оволодівши досить великою базою знань у певній галузі, оцінити їх значущість та застосовувати у

діяльності здатен лише тоді, коли його орієнтовано на певні людські цінності. Таким орієнтиром все більше стає проблема збереження екологічної рівноваги у довкіллі, навколо якої можливе формування цінісних орієнтирів, а також формування професійних компетенцій для виконання цієї діяльності. **Метою статті є** встановлення ролі гуманістично орієнтованих завдань екологічного змісту у формуванні екологічних компетенцій майбутніх учителів хімії у вищому навчальному закладі.

Компетентність (від лат. *competens* – здібний) трактується як оволодіння знаннями, які забезпечують готовність фахівця виконувати свої обов'язки на високому професійному рівні, наближеному до світових вимог та стандартів. Загалом компетентність можна розуміти як ступінь соціально-психологічної, особистісної зрілості людини, що передбачає певний рівень її психічного розвитку, психологічну готовність до виконання певного виду діяльності. Це дозволяє людині завдяки адекватній соціальній адаптації успішно функціонувати в суспільстві [2]. І. І. Драч [3] визначає професійну компетентність випускника вищого навчального закладу сукупністю наступних складових: загальнокультурної, громадянської, функціональної, мотиваційної, соціальної.

Під поняттям «компетентнісний підхід» розуміють спрямованість освітнього процесу не тільки на формування та розвиток базових і предметних професійних компетентностей особистості, а переміщення акцентів з процесу накопичення нормативно визначених знань, умінь навичок у площину формування й розвитку здатності практично діяти й творчо застосовувати набуті знання та досвід у різних ситуаціях. Тобто, під компетенцією ми передбачаємо комплекс набутих знань та досвіду з різних галузей в процесі освіти і виховання, а під компетентністю – готовність і здатність особистості до встановлення зв'язку між знаннями і ситуацією, до розв'язання певної проблеми, а також відповідальність за свої дії. У сучасному світі упродовж життя людина постійно вдосконалює особисті компетенції [4].

Міжнародною комісією Ради Європи визначено і схарактеризовано групи ключових компетенцій: соціальні, полікультурні, комунікативні, інформаційні, саморозвитку і самоосвіти, продуктивної творчої діяльності. Екологічну компетентність майбутнього вчителя хімії ми відносимо до ключових компетенцій, а саме до полікультурної компетентності.

Водночас зі значною увагою, яка приділяється впровадженню компетентнісного підходу в практику освітньої системи, на нашу думку, існують серйозні утруднення з огляду на те, що:

компетенції мають бути результатом навчання та діяльності, а це зумовлює цілеспрямовану роботу щодо удосконалення (осучаснення) освітнього процесу як середніх так і вищих навчальних закладів;

не приділено достатньої уваги предметним компетенціям, формування яких напряму характеризуються інтегративною природою, адже вони містять певні споріднені знання і уміння, що належать до широких галузей науки, культури і діяльності людей, що пов'язано з рівнем сформованості ключових компетенцій особистості ;

нерозуміння глибинної сутності поняття «компетентнісний підхід» значною кількістю викладацького складу, що пов'язано з недостатньою увагою до цього питання при підготовці та перепідготовці спеціалістів.

Формування екологічних компетенцій на сьогодні є пріоритетним напрямом у підготовці учителя хімії. Хімія як дисципліна природничо-наукового циклу несе глибоке екологічне навантаження, певний принцип пояснення процесів у навколишньому середовищі виходячи з свого предметного уявлення про природу і вважається провідною у формуванні екологічної культури молоді.

Ми погоджуємося з Гурняк І. А. [5], яка розглядає можливість компетентнісного підходу щодо екологізації курсу хімії в середній школі, при виділенні трьох груп навчального матеріалу: питання ужиткового характеру, які тісно пов'язані з життям; питання, що розкривають фізико-хімічну сутність процесів у навколишньому середовищі;

питання суто теоретичного характеру, однак які необхідні для свідомого засвоєння основних понять, законів, принципів, провідних ідей хімії та організації природи.

Важливим при підготовці майбутніх учителів хімії є сприяння набуттю особистісного аксіологічного сенсу знань, щоб набуті знання стали для студентів особистісно значущі. На нашу думку, одним з найбільш дієвих засобів у такому підході є використання гуманістично орієнтованих учбових задач. Під гуманістично орієнтованими учбовими задачами ми маємо на увазі задачі, які крім предметних знань мають додаткову інформацію, яка відображує різні аспекти у життєдіяльності людини та існування природи. Такі задачі відповідають основним принципам функціонування особистісно-зорієнтованих виховних технологій, а саме: принципу цілеспрямованого створення емоційно збагачених виховних ситуацій, принципу співпереживання, принципу особистісно-розвиваючого спілкування, принципу аналізу ситуацій. Такі задачі можуть бути як теоретичного, так і практичного напрямку.

Гуманістично зорієнтовані задачі встановлюють зв'язок між знаннями та емоційним сприйняттям на основі особистісного смислу конкретної ситуації, а у міру формування особистісного досвіду встановлюється єдність інтелектуального й емоційного, що проявляється у різних життєвих ситуаціях. Гуманістично-зорієнтовані задачі є розширеним варіантом учбових задач, тобто їм повинні бути притаманні всі функції, які виконуються звичайними учбовими задачами з хімії, а саме освітні, виховні та розвиваючі.

За даними особистого досвіду спостерігаємо, що такі задачі мають такі своєрідні функції: посилюють мотивацію до пізнання світу, вчать знаходити вихід з різноманітних ситуацій, сприяють розширенню кругозору студента, забезпечують зв'язок знань різних наук, є складовою у формуванні єдиної наукової картини світу. Тобто задачі гуманістичного змісту виконують декілька функцій одночасно і чим більше функцій вони виконують, тим більш ефективний їх вплив на формування особистості. Гуманістично орієнтовані екологічні задачі дозволяють реалізувати практично всі принципи дидактики та сприяють:

набуттю спеціальних та екологічних знань в межах окремих дисципліни, та встановлення взаємозв'язків між окремими темами кожного предмету, що сприяє формуванню предметних екологічних компетенцій;

взаємозв'язку хімічних знань з реальними проблемами навколишнього середовища, проблеми можуть мати соціальну і прикладну спрямованість;

структуруванню та систематизації інтегративних знань, тобто встановлення віддалених взаємозв'язків між окремими поняттями, об'єктами, їх об'єднання в певну систему, що сформує ключові екологічні компетенції.

З вище сказаного зрозуміло, що екологічні компетенції можливо сформувати тільки на основі предметних компетенцій. Вони повинні містити не лише пізнавальну і операційну складові, але й мотиваційну та соціальну. Екологічні компетенції характеризуються інтегративною природою, адже вони містять певні однорідні або споріднені знання і уміння, що належать до різних галузей науки і діяльності людей. Тобто, сформованість екологічних компетенцій – результат освітньої діяльності особистості, навколо них не тільки формуються нові компетенції, але й і поглиблюються всі набуті ключові компетенції майбутнього фахівця.

1. *Єфремова Н.Ф., Маляр Н.І.* Методологічні аспекти гуманізації вищої освіти в Україні / Гуманізація і гуманітаризація вищої технічної освіти. Збірник наукових праць. Всеукраїнська науково-методична конференція. – Харків, 2000. – С. 38.

2. *Хуторской А.В.* Ключевые компетенции как компонент личностно ориентированной парадигмы образования // Народное образование, 2003. - №5. – С. 55-61.

3. *Драч І. І.* Компетентнісний підхід як засіб модернізації змісту вищої освіти / І. І. Драч // Проблеми освіти: Наук.-метод. зб. – Київ: Наук.-метод. центр вищої освіти, 2008. – Вип. 57. – С. 44 – 47.

4. Ягупов В. В. Компетентнісний підхід до підготовки фахівців у системі вищої освіти / В. В. Ягупов, В. І. Свистун // Наукові записки НаУКМА. – Том 71. – Педагогічні, психологічні науки та соціальна робота. – 2007. – С. 3 – 8.

5. Гурняк І.А. Методика реалізації компетентнісного підходу в процесі навчання хімії. – Суми:, СумДПУ ім. А.С.Макаренка 2008. – 80 с.

ДОСВІД ВПРОВАДЖЕННЯ СЕМІНАРІВ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ У ВІДПОВІДНОСТІ ДО ВИМОГ СТАНДАРТІВ ISO 9000

Петухова І. Ю.

Національний фармацевтичний університет, anchem@nuph.edu.ua

В межах імплементації закону «Про вищу освіту» № 1556-VII від 01.07.2014 р. у напрямку створення стандартів вищої освіти відповідні розробки проводяться для кожного рівня вищої освіти в межах кожної спеціальності. Робочими навчальними планами, затвердженими Наказом по НФаУ № 282 від 18.06.15 р., передбачено проведення двогодинних семінарських занять під час викладання навчальної дисципліни «Аналітична хімія».

Згідно до Положення про організацію навчального процесу в Національному фармацевтичному університеті, семінарське заняття – вид навчального заняття, на якому науково-педагогічний працівник організує дискусію за попередньо визначеними проблемами, до яких студенти готують тези виступів на підставі індивідуально виконаних завдань (рефератів, есе тощо) [2]. На кожному семінарському занятті викладач оцінює якість виконання студентами індивідуальних завдань, їх виступи, активність у дискусії, уміння формулювати і відстоювати свою позицію. Оцінки за кожне семінарське заняття враховуються при встановленні підсумкової оцінки з дисципліни [1].

Співробітниками кафедри були запропоновано перелік семінарських занять з найбільш важко засвоюваних тем з дисципліни «Аналітична хімія» студентами спеціальності «Фармація». Так у календарних планах семінарських занять Модуля 1-2 увійшли наступні теми згідно з їх пропорціональним співвідношенням типової програми: 3 семінари з якісного аналізу, 1 семінар з гравіметричного аналізу, 3 семінари з титриметричного аналізу (розрахунки в титриметрії у відповідності до закону еквівалентів; розрахунки в методах осадження та комплексиметрії; особливості розрахунків за окисно-відновними реакціями) та 2 семінари з фізико-хімічних методів аналізу (кондуктометрія, полярографія та амперометричне титрування, рефракто- та поляриметрія). Впровадження семінарів по кафедрі аналітичної хімії ми підпорядкували вимогам Системи Управління Якістю (СУЯ), зокрема використали основні елементи циклу PDCA для кожного семінару як продукту, виробленого кафедрою.

Так, у фазі «Плануй» (PLAN) для кожної спеціальності створили календарні плани семінарських занять та в межах методичного забезпечення для кожного семінару – інформаційний матеріал по темі та білети для рішення розрахункових або графічних задач.

Інформаційний матеріал подано у варіантах теоретичного обґрунтування та виводу основних розрахункових формул, мультимедійних слайдів, відеороликів елементів практичних робіт. Також була проведена візуалізація графічного матеріалу: градувальних графіків та кореляційних залежностей фізико-хімічних параметрів (оптичної густини, показника заломлення, сили струму, опору та ін.) від концентрації.

У фазі «Виконуй» (DO) набули індивідуальний та колективний досвід проведення семінарів за різними тематиками та з різними аудиторіями студентів.

У фазі оцінювання «Перевірй» (CHECK) обмінялись своїми поглядами та зауваженнями стосовно проведення семінару, розстановки тематичних акцентів, обговорили найбільш характерні питання, що виникають у студентів на семінарі, акцентували увагу на особливостях проведення семінару для різних категорій студентів: 8.12020101 Фармація

м(5,0д); м(4,0д);м(4,0д)мед, ТПКЗм(5,0д); ТПКЗм(4,0д)мед; КФм(5,0д); м(5.0 д)і , м(5.0 д)снд. Це дозволило в подальшому у фазі «Дій» (АСТ) скоригувати проведення інформаційних та контролюючих заходів семінару.

В цілому, оцінюючи досвід введення семінарських занять як активних аудиторних занять в структуру дисципліни «Аналітична хімія» спеціальності «Фармація» автори вважають, що на фоні збереження загальної кількості годин дисципліни збільшується кількість аудиторних структурованих занять. Цей факт безумовно покращить успішність засвоєння дисципліни студентами, а також позитивно вплине на подальше вивчення спеціальних дисциплін, таких як фармацевтична та медична хімія, токсикологічна хімія та хімія природних сполук. До того ж, введення структурованих семінарських занять дозволяє покращити підготовку до ліцензійного іспиту «КРОК-1».

1. Гриценко І. С. Організація та проведення лабораторних, практичних та семінарських занять : методичні рекомендації для викладачів / І. С. Гриценко, С. В. Огарь, В. М. Кутепова, І. І. Светочева. – Х. : НФаУ, 2014. – 28 с.

2. Положення про організацію освітнього процесу в Національному фармацевтичному університеті / [За ред. Черних В. П.; Розробн.: Котвіцька А. А., Віннік Л. М., Огарь С. В.]. – Х. : НФаУ, 2015. – 34 с.

ВИКОРИСТАННЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ НАВЧАННЯ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Пилипович О.М., Кравчук Р.О.

Новогулівська гімназія, smartgirl2010@rambler.ru

Урок є основною формою організації навчально-виховної роботи в школі. На уроці виконується програма, вчителем здійснюється керівництво навчальним процесом. Добре спланований, змістовний урок дає великий навчально-виховний ефект. Тому питання про піднесення якості уроку повинне стояти в центрі уваги вчителя.

Зміни, що відбуваються сьогодні в системі освіти, спрямовані на особистісну орієнтацію школярів. Визнання учня суб'єктом діяльності вимагає докорінних змін у структурі стосунків між ним і учителем.[1]

Сьогодні, коли перед школою стоїть завдання розвитку особистості, критичного мислення та гуманізації освіти, на уроках потрібно використовувати широкий спектр особистісно-орієнтованих технологій. Освітній процес на такому уроці повинен бути не стільки інформативним, скільки розвивальним. На ньому учні не тільки слухають розповідь вчителя, а співпрацюють з ним у діалозі, висловлюють свої думки, діляться інформацією. Завдання вчителя — пропонувати свою точку зору з позиції наукового знання, а не змушувати учня схилитися до своєї думки, розвивати критичне мислення школярів, що означає навчати здатності самостійно аналізувати інформацію; навчати вмінню бачити помилки або логічні порушення у твердженнях партнерів; аргументувати свої думки, змінювати їх, якщо вони неправильні, прагнути пошуку оптимальних рішень тощо. [3]

Формування таких якостей школяра досягається через упровадження у шкільну практику інноваційних технологій – комп'ютерно-інформаційних, проектних, інтерактивних. Значний вклад у розвиток проблеми освітніх технологій внесли П. Атутов, Ю. Бабанський, В. Безпалько, В. Биков, В. Боголюбов, А. Вербицький, М. Віленський, С. Гончаренко, В. Загвязінський, М. Кларін, Н. Кузьміна, В. Монахов, О. Пехота, О. Пометун, В. Сластьонін, С. Смірнов, П. Образцов, П. Підкасистий, Є. Полат, І. Роберт, С. Сисоева, С. Смірнов та ін. Слід зазначити зарубіжних дослідників, що працювали над зазначеною проблемою: Л. Андерсон, Дж. Блок, Б. Блум, Т. Гільберт, Р. Мейджер та ін. [4]

Перехід сучасного суспільства до інформаційної епохи свого розвитку висуває перед шкільною освітою одне з головних завдань - формування основ інформаційної культури майбутнього фахівця. Реалізація цього завдання неможлива без включення інновацій в

систему хімічної освіти. Саме тому тема інноваційних технологій навчання та використання в практиці роботи основної школи є особливо актуальною.

Основні переваги інтерактивних технологій навчання:

- Інтерактивні технології допомагають забезпечити глибину вивчення змісту. Учні освоюють усі рівні пізнання (знання, розуміння, застосування, аналіз, синтез, оцінка).
- Учитель отримує можливість диференційованого підходу до учнів із спеціальними потребами — особистісними та інтелектуальними.
- Змінюється роль учнів: вони приймають важливі рішення щодо процесу навчання, розвивають комунікативні вміння й навички, організаційні здібності.
- Основним джерелом мотивації навчання стає інтерес самого учня (відбувається перехід від зовнішньої мотивації (оцінки) до внутрішньої (потреба знань)).
- Значно підвищується роль особистості педагога: він менше часу витрачає на розв'язання проблем з дисципліною, педагог більше розкривається перед учнями як лідер, організатор.
- Учні, які отримують особистий досвід учителювання, з нової точки зору дивляться на навчально-виховний процес, на роль учителя та учня в ньому.

Негативні аспекти інтерактивної моделі: 1) на вивчення певної інформації потрібен значний час; 2) необхідний інший підхід в оцінюванні; 3) у вчителя відсутній досвід такого способу організації навчання; 4) нестача методичних розробок уроків з використанням інтерактивних методів. [1]

Крім того комп'ютер на будь-якому уроці допомагає створити високий рівень особистої зацікавленості учнів за допомогою інформації, виведеної на екран. Структура уроку з використанням комп'ютера є багатоваріантною, однак такий урок має бути поліфункціональним – не тільки формувати знання а й розвивати учнів, вводити їх у сферу психічної діяльності.

Використання інформаційно-комунікаційних технологій на уроках хімії розв'язує такі проблеми:

- а) адаптивність навчального матеріалу (залежно від індивідуальних особливостей учнів);
- б) одночасна робота групи учнів за комп'ютером;
- в) інтерактивність (взаємодія ЕОМ і учня, що імітує певною мірою реальне спілкування);
- г) контроль індивідуальної роботи учнів в позаурочний час.

Мультимедійні засоби навчання є універсальними, оскільки можуть бути використаними на різних етапах уроку.

Крім цього, маючи такі засоби навчання, можна проводити повноцінні уроки з хімії поза кабінетом хімії або в кабінетах без спеціального обладнання: витяжної шафи, демонстраційного стола, водопроводу тощо, що дає змогу розширити можливості під час проведення уроків хімії в інших навчальних кабінетах, забезпечуючи «мобільність».

Отже, використання у навчальному процесі мультимедійних посібників за умов наявності комп'ютерного забезпечення створює сприятливі умови для розвитку пізнавального інтересу учнів, підвищення якості знань, урізноманітнення і насичення процесу навчання, істотно підвищує мотивацію, допомагає розкрити творчі здібності учнів і вчителів. [3]

Сьогодні метод проектів вважають одним з найперспективніших методів навчання, адже він створює умови для творчої самореалізації тих, хто навчається; підвищує мотивацію до навчання; сприяє розвитку інтелектуальних здібностей; дозволяє залучити кожного учня до активного пізнавального процесу; формувати навички пошуково – дослідницької діяльності; виявляти свої здібності у груповій співпраці, набуваючи комунікативних умінь. Основною тезою сучасного розуміння методу проектів російський науковець Є. Полат називає вислів : „ Усе, що я пізнаю, я знаю, для чого мені це потрібно та де й як я можу застосувати ці знання.” [2]

Метод проектів – це освітня технологія, спрямована на здобуття учнями знань у тісному зв'язку з реальною життєвою практикою, формування в них специфічних умінь та навичок завдяки системній організації проблемно – орієнтованого навчального пошуку.

Проектна технологія на уроках хімії передбачає системне і послідовне моделювання вирішення проблемних ситуацій, які потребують від учасників навчального процесу пошукових зусиль, спрямованих на дослідження та розробку оптимальних шляхів створення проектів, їх неодмінний захист і аналіз результатів.

Метод проектів надає вчителю хімії широкі можливості для зміни традиційних підходів до змісту, форм і методів навчальної діяльності, піднімаючи на якісно новий рівень всю систему організації процесу навчання. Він може знайти застосування на будь-яких етапах навчання, у роботі з учнями різного віку, здібностей і під час вивчення матеріалу різного ступеня складності.

Отже, ми з'ясували суть деяких інноваційних технологій навчання. Зрозуміло, що використовувати їх на уроці слід тільки в тому разі, якщо вони є методично виправданими. [5]

Застосування всіх видів інтерактивних, аудіовізуальних і екранно-звукових засобів навчання спрямовано на підвищення позитивної мотивації учнів до вивчення предметів. Це веде до активації пізнавальної діяльності учнів, розвитку їх мислення, формуванню активної позиції особистості в сучасному інформатизованому суспільстві. Використання вказаних засобів забезпечує розвиток творчих здібностей учнів і бажання продовжити самостійну роботу.

1. *Пометун О.І., Пироженко Л.В.* Сучасний урок. Інтерактивні технології навчання. – К.: Виддавництво А.С.К., 2004. – 192с.
2. *Джабка С.Б.* Метод проектів як реалізація особистісно орієнтованого навчання на уроках хімії // Хімія. Біологія. – 2003. - №13. – С. 28-31.
3. *Бабенко О.М.* Предметні компетенції з хімії як складова ключових компетенцій особистості // Біологія і хімія в школі. – 2005. - №3. – С. 14-16.
4. *Родигіна І.В.* Компетентісно орієнтований підхід до навчання. – Х.: Вид. група «Основа», 2005. – 96 с.
5. *Загнибіда Н.М.* Метод проектів на уроках хімії. – Тернопіль – Харків: Ранок, 2011. – 128с.

ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ РЕБУСІВ НА УРОКАХ ХІМІЇ

Писаренко С.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка, snezhunka@mail.ru

Урок – це основна форма організації навчальної діяльності учнів. Кожний урок – це складний механізм у якому відбувається взаємодія учня та вчителя, учіння й навчання, непізаного та відомого. Метою такої взаємодії є досягнення триєдиної мети навчання хімії. Для її досягнення необхідно використати різноманітні форми, методи й засоби навчання, які забезпечать включення учнів у активну навчальну діяльність, створять умови для реалізації розвиваючого навчання.

Обрання способу подання навчального матеріалу залежить від рівня навченості учнів, їх індивідуальних і вікових особливостей і має допомогти їм зрозуміти специфічну хімічну мову, ознайомити їх із значенням хімії для кожної окремої людини і людства в цілому, подолати боязке ставлення до хімії не лише як до навчального предмету загальноосвітнього навчального закладу, але й як до науки, яка супроводжує нас у повсякденному житті.

Викликати інтерес до вивчення навчальних предметів без використання ігрових форм навчання стає все важче, адже, інфантильність учнів перетворює гру в основний вид їх діяльності, як у навчанні так і в житті. Тому на уроках ми пропонуємо використовувати саме

дидактичні ігри, які забезпечать поєднання ігрової діяльності, до якої прагнуть учні, та навчання, яке організовує вчитель. Прикладом таких дидактичних ігор є ребуси.

Ребус – це загадка, в якій відповідь зображується за допомогою різноманітних графічних символів. Це можуть бути математичні знаки, літери, зображення тих чи інших об'єктів. Розгадування ребусів на уроках хімії не лише зацікавлює учнів до вивчення навчального матеріалу, але й розвиває логічне мислення, уяву, здатність нестандартно мислити.

Для того, щоб учні зрозуміли як розв'язувати ребуси, необхідно пояснити всі правила розв'язання ребусів, а краще надати кожному інструктивну картку.

Інструктивна картка з розв'язування ребусів.

1. Якщо знак « , » стоїть перед зображенням - забери зі слова, яке зображено на картинці першу літеру.
2. Якщо знак « , » стоїть після зображення - забери зі слова останню літеру.
3. Кількість знаків « , » дорівнює кількості літер, які слід забрати зі слова.
4. Якщо літера перекреслена – забери її із слова.
5. Якщо біля картинки зображена літера зі знаком « + » - додай літеру до назви слова.
6. Якщо між двома літерами стоїть знак « = » - використовуй замість однієї літери іншу.

Починати використовувати ребуси на уроках хімії слід із самого початку вивчення, обираючи нескладні, з мінімальною кількістю складових.

У темі «Початкові хімічні поняття» (7 клас), ми пропонуємо використати ребуси «Хімічні елементи». Їх ми використовуємо в якості домашнього завдання для вивчення назв основних хімічних елементів.



„



””

К=Н (Карбон)

Для учнів 8 класу можна використати більш складні ребуси, із більшою кількістю складових частин. Так в темі «Періодичний закон і періодична система хімічних елементів. Будова атома», ми пропонуємо використати ребуси «Атом», для повторення назв елементарних частинок атому.



,



””



„

(Електрон)

При вивченні учнями 9 класу теми «Хімічні реакції», ми пропонуємо ускладнити ребуси ще більшою кількістю компонентів і складнішими зображеннями. А використання проводити у позакласних заходах – турнірах, змаганнях, іграх знавців хімії.



Р=Б,



””



””” ”””

,(Обмін)

Найскладніші ребуси можна використати для учнів 10 – 11 класів. Наприклад, для учнів 10 класу у темі «Металічні елементи та їхні сполуки», ми пропонуємо використати ребуси «Метали» або навіть запропонувати учням самостійно скласти ребуси з обраної тематики.

I=O



е_р

O=E



, (Конвертер)

Таким чином, використання ребусів, як дидактичних ігор у навчанні хімії забезпечує: подолання побоювань учнів перед оволодінням складною, специфічною хімічною мовою; створення позитивного психологічного клімату та активної робочої атмосфери на уроці; залучення не лише слухової, а й зорової пам'яті для вивчення хімічних символів і основних хімічних термінів, понять; виявлення учнями власної творчої активності та, навіть при скромних знаннях, досягнення успіху в вивченні хімії.

1. Бережна І. І. Дидактична гра – невід'ємна складова активного навчання школярів на уроках хімії. / І. І. Бережна // Таврійський вісник освіти. – 2013. - № 1 (41). – С. 142–146.

ПРИКЛАДНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В КУРСАХ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН

Прибора Н.А.

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

natapry@gmail.com

Гуманістичний характер нової освітньої парадигми передбачає посилення уваги педагогів до особистісного спрямування навчання. Відомо, що у сферу інтересів особистості, насамперед, входить її вміння адаптуватися до навколишнього світу і, за необхідності змінювати його. Відтак, головними завданнями педагогів виступають не засвоєння основного змісту навчальних дисциплін, а формування у молоді готовності застосовувати здобуті знання для вирішення конкретних життєвих завдань. Зрушення у розумінні практичної зорієнтованості сучасного навчання в першу чергу має відбутися у тієї категорії людей, чия праця безпосередньо пов'язана з вихованням майбутнього покоління. Відтак, формування відповідних предметних компетентностей – пріоритетний напрямок сучасних педагогічних досліджень.

Конкретним виразом практично зорієнтованих знань з хімії є прикладні хімічні знання. Готовність до використання предметних знань і умінь у практичній діяльності є результатом відповідної спрямованої підготовки і опосередкованого опанування необхідними навичками у курсах хімічних дисциплін [1].

Насамперед, визначимо, що ми розуміємо під «прикладними хімічними знаннями». На нашу думку, прикладні – такі, що мають практичне застосування. Відтак, практична зорієнтованість навчання майбутніх учителів хімії має бути спрямована на засвоєння ними відповідних напрямків використання хімічних знань у повсякденному житті, аби у процесі власної практичної діяльності донести ці знання до учнів.

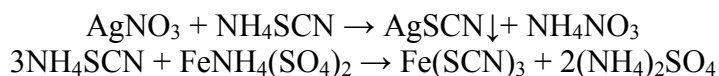
У процесі професійної підготовки студентів-хіміків Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова це реалізується шляхом проведення прикладних досліджень у базових курсах і спецкурсах та спецпрактикумах. Зокрема, нами було розроблено навчальні програми та навчально-методичне забезпечення таких прикладних спецкурсів та спецпрактикумів: «Основи матеріалознавства», «Експериментальні методи дослідження в хімії», «Основи фармацевтичної хімії», «Основи хімії здоров'я», «Техніка демонстраційного експерименту».

Під час опанування узагальнювальним курсом «Основи матеріалознавства», студенти систематизують знання з будови, властивостей та способів добування найуживаніших матеріалів неорганічної та органічної природи, з якими пересічна людина має справу щодня.

Зокрема, програмою курсу передбачено дослідження та розпізнавання пластмас, волокон, еластомерів, біорозкладних пластиків [2].

На заняттях з «Експериментальних методів дослідження в хімії» студенти аналізують деякі продукти харчування, зокрема визначають кислотність молока, йодне число вершкового масла та олії на предмет встановлення їх відповідності нормам [3].

В курсі «Основи фармацевтичної хімії» студенти систематизують відомі знання і здобувають нові з властивостей, способів добування, ідентифікації, перевірки чистоти лікарських форм неорганічної та органічної природи. Наприклад, відомо, що йони Аргентума виявляють сильні антибактеріальні властивості, які починають проявлятися за дуже малих концентрацій. Це такі речовини і лікарські форми, як аргентум(I) нітрат AgNO_3 , колоїдні форми срібла (коларгол, протаргол), бактерицидний папір – папір, просочений нітратом і хлоридом Аргентуму. Відтак, кількісне визначення Ag^+ становить практичний інтерес. Це можна здійснити шляхом тіоціанатометрії, прямим титруванням (індикатор – ферум(III) амоній сульфат):



Титрування проводять у середовищі кислоти нітратної розведеної до червонувато-жовтого забарвлення. Таке використання для проведення прикладних досліджень знань, здобутих під час опанування базовими дисциплінами, підсилює їх практичне спрямування, позитивно впливає на результати навчання.

На заняттях з «Основ хімії здоров'я» майбутні вчителі хімії вивчають значення та роль в організмі основних біогенних елементів та досліджують їх вміст в різних органах і тканинах; досліджують ефективність дії ентеросорбентів.

В курсі спецпрактикуму «Техніка демонстраційного експерименту» студенти опановують навичками проведення досліджень із засобами побутової хімії [1], зокрема під час виконання залікових завдань застосовують лікарські препарати, клеї, продукти харчування, кислоти, солі тощо.

Введення прикладних хімічних знань у зміст хімічних дисциплін завжди вимагає додаткових витрат навчального часу. Вирішити цю проблему можна шляхом інтенсифікації процесу навчання: застосування нових технологій навчання, зокрема інформаційних, залучення студентів до самостійної роботи, дослідницької діяльності тощо. Збільшення інформаційної ємності кожного заняття може досягатися за рахунок залучення активних форм організації пізнавальної діяльності. Можливість вирішення на одному занятті більшого числа дидактичних завдань досягається також за рахунок посилення мотивації навчання, що природним чином відбувається під час акцентування уваги на знаннях безпосередньо пов'язаних з життєвими потребами студентів, а у подальшому – їх учнів.

1. Підготовка майбутнього вчителя до використання хімічного експерименту в загальноосвітніх навчальних закладах: дис. ... канд. пед. наук: 13.00.02 / Прибора Наталія Андріївна. – К., 2011. – 270 с.

2. Прибора Н. А. Методичні підходи до визначення змісту курсу «Основи матеріалознавства» / Н.А. Прибора // Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика: збірник наукових праць. – Випуск3. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – с. 24-27.

3. Прибора Н. А. Формування у молоді знань про безпеку людини в курсах хімічних дисциплін / Н.А. Прибора // Наукові записки Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського. Серія: Педагогіка і психологія: Зб. наук. праць. – Випуск 44 / Редкол.: В.І. Шахов (голова) та ін. – Вінниця: ТОВ «Нілан ЛТД», 2015. – с.39-43.

ХІМІЧНА ОСВІТА У ВИШАХ УКРАЇНИ: СТАН І ПРОБЛЕМИ

Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Поспелов О.П.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Залучення України у Європейський освітній простір передбачає адаптацію вищої школи до ринкових умов. Цей процес висуває певні вимоги до підготовки фахівців, конкурентноспроможних на ринку праці, потребує впровадження Європейських стандартів в освіту та науку і, як наслідок, перебудови організації навчального процесу.

Удосконалення системи освіти в першу чергу залежить від якості навчальних планів, які повинні базуватися на принципах системності та інтеграції в організації навчального процесу, викликати довіру з боку роботодавців і абітурієнтів. Вони потребують регулярного моніторингу із залученням зовнішніх експертів з метою оцінки їх відповідності вимогам промисловості. Оскільки в ринкових умовах продукцією освіти є комплексна підготовка фахівців до майбутньої професійної діяльності, в якій акумульовані навички, здобуті при вивченні різних дисциплін, то навчальні плани повинні містити прозорий структурно-логічний взаємозв'язок між навчальними дисциплінами, що дає змогу придати їм гнучкості та мобільності шляхом впровадження міжкафедральних дисциплін [1]. Але незмінним та вагомим в них повинен бути блок фундаментальних дисциплін, що необхідні для глибокого розуміння технологічних процесів та забезпечення високого рівня підготовки фахівців. Наразі ж, навпаки, спостерігається тривожна тенденція до зниження уваги до фундаменталізації освіти. Не менш важливе значення мають принцип їх професійної спрямованості, що викликає у студентів мотивацію вивчення того або іншого предмету. Доведення цих планів до студентів з самого початку навчання, наприклад, у курсі «Вступ до спеціальності», сприятиме цілісному сприйманню студентами майбутньої спеціальності та формуванню в них системного стилю мислення.

Наразі навчальні дисципліни частіше подаються не як організовані системи, а у послідовно-лінійному викладанні, що як правило, слідує історичному розвитку науки. Для формування ж сучасних кваліфікованих фахівців з системним підходом до аналізу ситуацій, явищ, об'єктів, з якими вони будуть зіткнутися у своїй трудовій діяльності, необхідний системний принцип представлення навчальних дисциплін з притаманними їм внутрішніми та зовнішніми зв'язками. Такий підхід, не порушуючи змісту дисципліни, змінює логіку її викладання, організацію відповідних форм її засвоєння і структуру отримуваних знань.

Забезпечення рівня якості освіти сучасному стану розвитку техніки та відповідному рівню наукових досягнень вимагає від викладачів використання у навчальному процесі особистого наукового доробку. Неоцінимо роль у цьому процесі відіграє співробітництво між викладачами спеціальних і фундаментальних кафедр, проведення ними спільних наукових робіт [2].

Також важливим напрямком підготовки конкурентноспроможних фахівців є розвиток у студентів навичок самостійно працювати, оцінювати професійну ситуацію, приймати обґрунтовані рішення. У сучасних навчальних планах окремих дисциплін самостійній роботі студентів відводиться достатній ресурс навчального часу, тому що вона формує у студентів уміння самостійно поновлювати свої знання та орієнтуватися у великих потоках інформації. Самостійна робота у вигляді рефератів, курсових робіт, розрахункових завдань привчає студента аналізувати, систематизувати матеріал, наданий у літературних джерелах, а також послідовно та грамотно висловлювати свої думки, що є характерною рисою висококваліфікованого фахівця. Суттєвим є організація аудиторної самостійної роботи студентів під керівництвом викладача особливо на перших курсах, тому що нажалі їм ці навички не прививають у середніх освітніх закладах. Виконуючи самостійно завдання, а потім захищаючи його перед викладачем, студент набуває не тільки знань, але й навичок та умінь вести дискусію, відстоювати свої погляди, що підвищує якість освіти.

Важливим фактором формування спеціалістів хімічного профілю є організація лабораторного практикуму. Виконання лабораторних робіт групами по декілька осіб сприяє груповому плануванню та проведенню експерименту, а обговорення результатів дає можливість обґрунтувати та довести свою точку зору, що сприяє розвитку у студентів професійної мови. При груповому способі виконання лабораторних робіт відбувається розподіл обов'язків між учасниками, що є додатковим психологічним фактором – студенти визначають своє місце серед колег, у них з'являється впевненість у своїх навичках, виявляється лідер групи. До того ж наявність у лабораторних дослідках проблемної ситуації, що потребує всебічного осмислення експерименту, сприяє формуванню у студентів творчого, системного, самостійного мислення.

У поточний час спостерігається падіння професійності на всіх рівнях громадянського суспільства. Однією з причин цього становища є недостатня вимогливість викладачів до засвоєння знань студентами у загальноосвітніх закладах і вишах. Для поліпшення цієї ситуації, мабуть, треба у навчальному процесі змістити акцент зі складності завдань на якість їх виконання.

1. *Сахненко М. Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П.* Верифікація ресурсів підвищення якості освітнього процесу. // Матеріали українсько-польської міжнародної наукової конференції «Класичний університет у контексті викликів епохи», Київ, 22-23.09.2016, стор. 172-174.

2. *Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П.* Роль наукового доробку у формуванні спеціалістів хімічних технологій // Збірник наукових праць III міжнародної науково-методичної конференції «Проблеми впровадження кредитно - модульної системи очима студентів та викладачів» – Харків, 2010, – с.202.

КОМПЕТЕНТІСНИЙ ПІДХІД ДО ВИКЛАДАННЯ ХІМІЧНИХ ДИСЦИПЛІН В АГРАНОМУ ВУЗІ

Швець О.Г.

Сумський національний аграрний університет, olgvasenko@yandex.ru

Реформування освіти в Україні базується на впровадженні компетентнісного підходу із залученням міжнародного досвіду в галузі створення Європейського простору вищої освіти. Проведений аналіз психолого-педагогічної літератури з теорії професійної освіти засвідчив, що компетентнісний підхід реалізується з точки зору діяльнісного, соціокультурного, контекстно-інформаційного підходів.

Як зазначає у своїй статті С. Горобець, «...компетентність – це комплекс професійних та особистісних якостей фахівця, інтегративний показник ступеня оволодіння професійними знаннями, вміннями, навичками, поєднання професійного досвіду та особистісних компетентностей (креативності, готовності до постійного саморозвитку, самовдосконалення), що дозволяє вирішувати як звичні, так і нетипові проблемні виробничі задачі на високому професійному рівні» [2].

З точки зору викладача хімії, що працює в аграрному вузі, цікавим є пошук відповіді на питання: якими компетентностями має володіти його випускник, та якими мають бути вимоги до результатів вивчення дисциплін хімічного циклу?

У пошуках відповіді логічним здається проведення аналізу нормативних документів з метою їх відбору. Проте зробити це за умов відсутності прийнятих стандартів вищої освіти є нелегкою справою.

Згідно з визнаною методологією європейського проекту «Налаштування освітніх структур» TUNING («Tuning of educational structures») виділяються 2 види компетентностей:

- академічні спеціальні (фахові) - *subject specific competences*. Визначають профіль освітньої програми та кваліфікацію;
- загальні - *generic competences*. Поєднують інструментальні (когнітивні, методологічні,

технологічні та лінгвістичні здатності), міжособистісні (навички спілкування, соціальна взаємодія та співпраця) та системні (поєднання розуміння, сприйнятливості та знань, здатність планування змін для удосконалення систем, розроблення нових систем) [4].

У Методичних рекомендаціях щодо розроблення стандартів вищої освіти (Схвалено сектором вищої освіти Науково-методичної Ради Міністерства освіти і науки України протокол від 29.03.2016 № 3) виділено інтегральну компетентність, як узагальнений опис кваліфікаційного рівня, який виражає основні компетентнісні характеристики рівня щодо навчання та/або професійної діяльності.

Отже, звертаючись до Національної рамки кваліфікацій України при підготовці бакалаврів за спеціальностями 181 – Харчові технології, 192 – Будівництво та цивільна інженерія, 201 – Агрономія, 202 – Захист і карантин рослин, 204 – Технологія виробництва і переробки продукції тваринництва, 206 – Садово-паркове господарство, 208 – Агроінженерія, 211 – Ветеринарна медицина, 212 – Ветеринарна гігієна, санітарія і експертиза під час викладання хімічних дисциплін в якості інтегральної компетентності обрано «здатність розв’язувати складні спеціалізовані задачі та практичні проблеми у певній галузі професійної діяльності або у процесі навчання, що передбачає застосування певних теорій та методів відповідної науки і характеризується комплексністю та невизначеністю умов» [3].

Вважаємо, що формування інтегральної компетентності випускника аграрного вузу відбувається за рахунок набуття під час навчання суми компетенцій, які традиційно використовувались у методиці загальної та професійної освіти при формуванні вимог до результатів навчання.

Хімія як фундаментальна дисципліна для підготовки фахівців за вищезгаданими спеціальностями має забезпечити набуття таких універсальних предметних компетенцій:

- 1) використання одержаних найважливіших фактів, концепцій, принципів і теорій з хімії для розв’язання навчальних завдань якісного і кількісного характеру;
- 2) з’ясування взаємозалежності між складом, будовою, властивостями і застосуванням сполук органічної та неорганічної природи та їх впливом на довкілля;
- 3) володіння загальнонауковими та спеціальними хімічними методами дослідження із застосуванням сучасного хімічного обладнання;
- 4) здійснення інтерпретації, оцінки та подання інформації щодо результатів дослідження у вигляді їх розрахункової, статистичної та графічної обробки;
- 5) дотримання правил безпеки та здатність оцінювати ризик використання хімічних речовин;
- 6) самостійне теоретичне і практичне здобуття хімічної інформації та її узагальнення у вигляді звіту, доповіді, презентації

Крім того, вивчення дисциплін хімічного циклу сприяє розвитку таких компетенцій як: тайм-менеджмент; комунікаційні та міжособистісні компетенції, пов’язані із взаємодією з іншими людьми; здатність адаптуватися до нових ситуацій та приймати рішення тощо.

Вважаємо, що підготовка випускника вузу передбачає формування інтегральної професійної компетентності через поєднання фахових і загальних (ключових) компетенцій. Важливе місце в компетентнісній ієрархії підготовки фахівця аграрної галузі займають предметні компетенції з хімії

Розвиток і сформованість компетентності особистості буде відбуватись в подальшій професійній діяльності, під час набуття життєвого досвіду, неперервного навчання впродовж життя, самовдосконалення.

1. *Величко Л. П.* Предметні компетенції з хімії в підготовці фахівців із захисту рослин: місце в компетентнісній ієрархії / Л. П. Величко, О. С. Заблоцька // Вісн. Житомирського держ. ун-ту ім. І. Франка. – 2012. – Вип. 63. – С. 96–99

2. *Горобець С.* Компетентнісна парадигма в освіті: світовий досвід, здобутки українських і польських науковців / С. Горобець // Українська полоністика. - 2014. - Вип. 11. - С. 226-233. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Up_2014_11_28

3. *Національна рамка кваліфікацій*. <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1341-2011-п>

4. *Рашкевич М.Ю.* Болонський процес та нова парадигма вищої освіти: монографія / Ю.М. Рашкевич. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 168 с.

МЕТОДОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ПІДГОТОВКИ МАЙБУТНЬОГО ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ ДО ОЦІНЮВАННЯ НАВЧАЛЬНИХ ДОСЯГНЕНЬ УЧНІВ

Шиян Н.І., Криворучко А.В.

Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка

Опанування майбутніми вчителями хімії сучасними педагогічними підходами, формами, методам та засобами оцінювання навчальних досягнень учнів у процесі навчання хімії – одне з пріоритетних завдань закладів вищої педагогічної освіти, оскільки від ефективної організації оцінювання значно залежить розвиток та успішність навчання учнів, що зумовлює необхідність його вдосконалення відповідно до сучасних тенденцій в освіті. У цьому контексті формуються інші вимоги щодо професійної підготовки майбутнього вчителя хімії. Сучасній школі потрібен учитель, який не тільки викладає, але й аналізує, планує, оцінює, коректує навчальну діяльність учнів, володіє методикою індивідуального та диференційованого спостереження за школярами, використовує нові форми, методи та засоби оцінювання; здійснює суб'єкт-суб'єктну взаємодію учасників навчального процесу, відносини між якими будуються на взаємній повазі, діловому партнерстві, підтримці, фасилітації тощо. Важливість цих професійних і особистісних рис актуалізує необхідність удосконалення змісту, форм, методів і засобів підготовки майбутніх учителів хімії у вищих педагогічних навчальних закладах.

Для розв'язання проблеми підготовки майбутнього вчителя хімії до оцінювання навчальних досягнень учнів, нами визначено концептуальні підходи, які стали фундаментальною основою у розробці та обґрунтуванні методики підготовки майбутнього вчителя хімії до оцінювання навчальних досягнень учнів.

Підготовка майбутнього вчителя хімії до оцінювання навчальних досягнень учнів здійснюється на основі системного, особистісно зорієнтованого, діяльнісного, компетентнісного, інтеграційного та практико зорієнтованого підходів.

Зазначимо, що термін «підхід» трактується як «сукупність організаційно-педагогічних, психолого-педагогічних та педагогіко-методологічних упливів на студента, завдяки специфічності яких забезпечується ефективність його успішного навчання, виховання та розвитку, а в цілому – підготовка його як сучасного фахівця і громадянина» [1, с.73]. У дослідженні концептуальні підходи визначаємо як провідні, цілеспрямовані і планомірні шляхи, згідно з якими необхідно здійснювати підготовку майбутнього вчителя хімії до оцінювання навчальних досягнень учнів, результатом застосування яких є підвищення ефективності навчання. Використовуючи основні положення вище названих методологічних підходів, відобразимо у табл. 1, як вони реалізуються у формуванні майбутніми вчителями хімії готовності до оцінювання навчальних досягнень учнів.

Таблиця 1.

Реалізація методологічних підходів у підготовці майбутнього вчителя хімії до оцінювання навчальних досягнень учнів

Підхід	Сутність підходу	Шляхи реалізації підходу в навчальному процесі
1	2	3
Системний	Об'єкт вивчається як цілісна множина елементів у сукупності відношень і зв'язків між ними, тобто як система [2, с. 159].	Взаємозв'язок між змістом, засобами, методами й формами навчання, а також між теоретичною і практичною діяльністю студентів, взаємозв'язок та взаємодія навчального та позанавчального процесів вищої та загальноосвітньої шкіл на всіх етапах підготовки.
Особистісно зорієнтований	Дає можливість за допомогою опори на систему взаємопов'язаних понять, ідей і способів забезпечити та підтримати процеси самопізнання, самопобудови та самореалізації особистості, розвиток її неповторної індивідуальності [3, с. 138].	Урахування індивідуальних особливостей студентів, їхніх здібностей, потреб, мотивів, інтересів. Використання в підготовці різних організаційних форм та засобів для формування вміння працювати в команді, розв'язувати життєві й наукові проблеми, розробляти проекти, креативно мислити, що здійснюється за допомогою педагогічної підтримки студентів, фасилітації, наставництва, активних методів навчання, які забезпечують глибоке особистісне засвоєння знань та вмінь.
Діяльнісний	Передбачає створення умов для активної позиції суб'єкта діяльності, завдяки чому відбуватиметься свідоме, міцне засвоєння ним певного досвіду [4, с. 148].	Залучення студентів до розвитку та формування практичних умінь з оцінювання навчальних досягнень учнів, що враховано в обґрунтуванні вибору змісту, методів, форм та засобів підготовки.
Компетент-нісний	Спрямованість освітнього процесу на формування та розвиток ключових (базових, основних) і предметних компетентностей особистості, якими мають оволодіти студенти під час навчання, розвитку в особистості здатності практично діяти і творчо застосовувати набуті знання та досвід у різних життєвих ситуаціях [5, с. 1].	Формування у студентів професійних і особистісних якостей, організаторських здібностей, умінь приймати рішення й брати на себе відповідальність, володіння необхідними оцінювальними вміннями, визначення їх місця й ролі в оцінювальній діяльності, знаходження шляхів удосконалення майбутньої оцінювальної діяльності.
Інтеграційний	Процес поєднання, результатом якого є досягнення єдності й цілісності, узгодженості всередині системи, що ґрунтується на взаємозалежності окремих спеціалізованих елементів.	Удосконалення науково-педагогічного знання й навчального процесу підготовки майбутнього вчителя хімії, інтеграція діяльності викладачів дисциплін циклу професійної та практичної підготовки.

Практико зорієнтований	Орієнтація змісту, форм і методів педагогічного процесу на формування в майбутніх педагогів практичних навичок роботи [6, с. 174].	Організація та використання форм практичної підготовки майбутніх вчителів хімії, практико орієнтованих методів навчання та відповідного методичного забезпечення навчального процесу, управління діяльністю його учасників зі створення індивідуальних освітніх продуктів, що ширше використовуватимуться у професійній діяльності вчителя, зокрема в оцінюванні навчальних досягнень учнів.
---------------------------	--	--

Комплексне поєднання концептуальних підходів дозволяє реалізувати одну із головних цілей професійної педагогічної освіти – підготувати вчителя професіонала.

1. *Галузинський В. Г.* Основи педагогіки та психології вищої школи / В. Г. Галузинський, М. Б. Євтух. – К. : ІНТЕЛ, 1995. – 168 с.
2. *Педагогическая энциклопедия* / гл. ред И. А. Каиров и Ф.Н. Петров. – М. : Сов. Энциклопед., 1964–1968. – Т. 3. – 880 с. ; т. 4. – 912 с.
3. *Селевко Г. К.* Энциклопедия образовательных технологий : в 2 т. / Г. К. Селевко. – М. : НИИ школьных технологий, 2006. – Т. 1. – 816 с.
4. *Брюханова Н. О.* Про діяльнісний підхід до формування змісту підготовки інженерно-педагогічних кадрів / Н. О. Брюханова // Проблеми інженерно-педагогічної освіти : зб. наук. пр. – Х., 2007. – № 17. – С. 148–162.
5. *Химинець В.* Компетентнісний підхід до професійного розвитку вчителя [Електронний ресурс] / В. Химинець // Закарпатський інститут післядипломної педагогічної освіти. – Режим доступу : <http://zakinppo.org.ua/2010-01-18-13-44-15/233-2010-08-25-07-10-49> (дата звернення: 18.02.2013). – Назва з екрана.
6. *Пальшкова І. О.* Теоретичні засади застосування практико-орієнтованого підходу при формуванні професійно-педагогічної культури майбутніх педагогів // Вісник. Київського міжнародного університету. Сер.: Педагогічні науки : зб. наук. статей. – КиМУ, 2004. – Вип. 5. – С. 174–185.

ІМЕННИЙ ВКАЗІВНИК

- Aksimentyeva O.I., 81
Alves A.P.M., 79
Anaissi F.G., 82
Andrusevich Y., 134
Bondarchuk S.V., 83
Brovarets V., 134
da Silva G.R., 79, 81
de Oliveira S., 79, 80, 81, 82
Ivanushko Y.G., 79, 80, 81
Laskovenko N.N., 189
Lebedev E.V., 189
Lukanova S.M., 79, 80, 82
Maga I.M., 13
Nenkam F.W., 158
Ojani R., 79, 0, 81, 82
Protasov A.A., 189
Romaniv L.V., 79, 80, 82
Shapovalov S. A., 158
Shtompel O., 134
Tkach V.V., 79, 80, 81, 82
Tsygankova V., 134
Yagodynets P.I., 79, 80, 81, 82
Абрамов М.В., 49, 137
Авдєєва О. Ю., 216
Авраменко В.Л., 52, 64
Аксiментьєва О.І., 128
Альохіна Т.М., 14
Амрахова І. В., 217
Андрєєв П.Ю., 160
Андрійчук О.В., 8, 149
Андронати С.А., 144, 152
Анічкіна О. В., 219
Антоненко О.І., 196
Арданова Л.И., 55
Ахранович О.Р., 191
Білявина Н. М., 108
Бабчук Л.Р., 16
Бардадим О. В., 18
Бас Ю.П., 30
Басіста О.М., 131
Бахтінов А.П., 72
Бачинский С.Ю., 152
Безродний В.І., 196
Бессарабов В.І., 50
Білобров О.М., 49
Блашко Н. М., 86
Бойко Є.А., 221
Бойко М. О., 150
Болезюк В.Б., 70
Бондар О.Ю., 164
Борисова Е.В., 55
Бохан Ю.В., 36
Братичак М.М., 74
Брикова О.М., 210
Брыкова А.Н., 206
Букет О.І., 96
Бурмістр М.В., 213
Буряк Д.В., 162
Василинчук О. Я., 137
Вахітова Л.М., 50
Ведь М.В., 61, 248
Векліч Т.О., 139
Винник К. В., 177
Винник О.Ф., 179, 221
Вівденко Г.К., 162
Вікулова І.Ю., 69
Водоп'янов В.М., 72
Войденко А. І., 238
Гайдай О.В., 163
Гайдук О.В., 24
Галстян А.Г., 164
Галстян Г.А., 164
Гаркавий Д.Ю., 52
Гаркович О.Л., 234
Гвоздiєвський Є.Є., 53
Герцик О.М., 19
Гетьман Е.И., 55
Голодаєва О.А., 194
Горбик П.П., 49, 59, 64, 104, 137
Горбунова Н.О., 224
Гороховский А.С., 61
Горощенко А.М., 225
Горський А.В., 168
Грабовий А. К., 227
Грановська Т.Я., 221
Гребенюк А.Г., 88
Гринда Ю.М., 92
Гриценко Ю.В., 221
Грозав А. М., 137
Гуменна М.А., 209
Гусакова К.Г., 198
да Сілва Ж.Р., 112
де Олівейра С.С., 110, 112
Дегтярь В.В., 204
Дем'яненко Є.М., 98
Денисенко Є.П., 36

Денисюк Р.О., 49, 53, 76
Джурка Г.Ф., 165
Добриян М.А., 22
Довбій Я.М., 168
Долженко Ю.И., 93
Дріжд В.Л., 50
Дубровін І.В., 49
Євдоченко О.С., 229
Єрошина К.В., 113
Єсипенко О.А., 178
Жильцова С.В., 69
Замкова А.В., 142
Запорожець О.А., 30
Земке В.М., 74
Зінчук О.В., 96
Іванушко Я.Г., 110, 112
Івченко В.Д., 56
Ісаєв С.Д., 170
Ісаєнко І.П., 160
Існюк Т.В., 230
Кабанов В.М., 144
Кабанова Т.А., 144, 152
Кальченко В.І., 178
Камінський О.М., 59, 137
Каракуркчи А.В., 61
Карандашов О.Г., 64
Карасьова Т.Л., 142
Кельїна С.Ю., 25
Кизим О. Г., 233
Кирилюк С.В., 43
Киричук М. Ю., 64
Кичкирук О.Ю., 105
Кібіреєв В.К., 154
Клименко Л. Ю., 41
Клімко Ю.Є., 170
Кловак В.О., 28
Кобиліух А., 105
Коваль І.З., 29
Ковальська В.Б., 168
Ковальчук І.С., 163
Ковбуз М.О., 19
Козак Н.В., 196
Колісник Т., 153
Колісник Ю.С., 179
Кондратенко О.У., 171
Корнилов А.Ю., 144
Коробко С.В., 168
Корчик Н.М., 31, 43
Косянчук Л.Ф., 196
Кравець Т.М., 105
Кравченко А.А., 98
Кравченко С. В., 150

Кравчук Р.О., 242
Криворучко А.В., 251
Крысько А., 144
Крысько О.Л., 144
Крышня М. Н., 120
Куковська І.Л., 110, 112
Куленко О.А., 234
Кустова С. П., 150
Кусяк А.П., 64, 104, 137
Кусяк Н.В., 64, 59, 137
Куць В.С., 66
Лавриненко О.М., 103
Лебедь А.В., 73
Левандовський І.А., 162, 163
Левковець В.І., 99
Левковець С.І., 99
Лелюшок С.О., 28, 34
Леонова Н.Г., 69
Лещенко Ю.С., 147
Линник Р.П., 30
Листван В. М., 171, 172
Листван В.В., 149, 171, 172
Листван К.В., 149
Литвяков В.И., 206
Литвяков В.І., 210
Лосицький М.Ю., 168
Лукашова С.М., 110, 112
Лукашов С. С., 173
Лут О.А., 128
Марійчак О.Ю., 113
Марків В. Я., 108
Марковська Л.А., 191
Марчук О. В., 86, 114
Матвєєва Т. В., 150
Матвієнко О.В., 149
Мельничук О.Г., 198
Мисіна О.І., 45
Михайлова Ю.М., 102
Мышак В.Д., 198
Наумчук В. М., 173
Нетяга В.В., 72
Нечитайло Я. А., 177
Нікітіна Є.А., 163
Нікішина Л. Є., 8, 150
Ніколаєва І.М., 236
Ніконішина Ю.В., 139
Нінова Т. С., 238
Новіцька О.І., 30
Носовська О.Ю., 163
Ожані Р., 110, 112
Олексеюк І. Д., 86, 99, 114
Опейда Й.О., 92

Осадчук Т.В., 154
Осінська А.Ю., 224
Осіпова А.О., 178
Павленко О.Ю., 103
Павловский В.И., 152
Павловський В.І., 142
Паламар А. О., 137
Панасюк Д.Ю., 125
Пандяк Н.Л., 19
Парамо-Гарсія У., 110
Пархомчук С.М., 153
Пасечник Л.В., 55
Переверзева Т.Г., 19
Петрановська А.Л., 59, 137
Петухова І. Ю., 241
Пилипович О.М., 242
Писаненко Д.А., 170
Писаренко С.В., 244
Підгорна Л.П., 64
Піскач Л.В., 99
Погребняк О. С., 18, 42
Подзюбанчук І.О., 104
Полонська Я.А1, 105
Пономарьова Л.М., 56
Посохов Е.А., 120
Поспелов О.П., 248
Потапенко Е.В., 160
Поцілуйко. Р.Л., 70
Правда А.А., 22
Прибора Н.А., 246
Пророк О.А., 31
Прудченко А.П., 50
Радио С.В., 55
Радіо С.В., 113
Радченко О.А., 203
Рассоха А.Н., 204
Робота Л.П., 206
Розанцев Г.М., 113
Романів Л.В., 110, 112
Рудаков Н.А., 120
Рябов С.В., 203
Савельев Ю.В., 191, 206
Савельєва О.О., 191
Савельев Ю.В., 210
Савченко І.О., 105
Самойлов Є.О., 185
Сахненко М.Д., 248
Сахненко Н.Д., 61
Свердліковська О.С., 213
Свєчнікова О.М., 179, 221
Свидло І. М., 150
Свіщова Я.О., 181

Святенко Л.К., 153
Селикова Н.И., 55
Семиног В.В., 198
Семироз А.В., 154
Ситнік К.М., 184
Сінельніков С.І., 203
Слободяник М.С., 108
Смалиус В. В., 177
Смірнова О.В., 106
Смітюх О. В., 114
Собко О.О., 209
Сокирко О.В., 34
Солдаткіна Л.М., 118
Стрижак С.В., 234
Стрюцький О.В., 209
Тітов Ю. О.1, 108
Таран Н.А., 50
Терещенко О.В., 36
Ткач В.В., 110, 112
Ткачук І.Г., 72
Томашик В.М., 49, 53, 76, 125
Томашик З.Ф., 53, 125
Травинская Т.В., 206
Травінська Т.В., 210
Третьякова І.М., 168
Туранська С.П., 59, 137
Тюпопа А.И., 204
Тютюнник Т.В., 118
Успенский Б.В., 120
Файнлейб О.М., 198
Фарафонов В.С., 73
Феденко О.О., 213
Філоненко О.В., 98
Фільчук Т.О., 171, 172
Хавунко О.Ю., 92
Халимова Е.И., 152
Цапко Є.О., 184
Цибуленко. Ю.М., 70
Ціко У. В., 123
Цыганков А.В., 120
Чайка М.В., 49, 102, 125
Чебышев К.А., 55
Черкашина А.,Н, 204
Черній В.Я., 168
Черній С.В., 168
Черняєва О., 150
Чопик Н.В., 74
Чорноус В. О., 137
Чумак В. В., 108
Чумікова Г.М., 210
Шаблікіна О.В., 30
Шаламон І., 118

Шаповалов С.А, 181, 185
Швець О.Г., 249
Шевцова О.О., 39
Шевченко О.П, 128
Шибирин О.В, 154
Шипило А.С., 76
Шипуліна А.В, 38
Шиян Н.І., 251
Шкрабак О.А, 139
Шовковая З. В., 41

Шульга В. П, 42
Шурко С.Є., 19
Щукін Ю.С., 103
Ягодинець П.І., 110, 112
Яновська Е.С., 105
Ярошок Т.П, 248
Яцишин М.М., 123
Яцков М.В, 31, 43, 45, 131

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ:

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»

ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ

(українською, англійською та російською мовами)

(17-18 травня 2017 року)

Надруковано з оригінал-макета авторів

Підписано до друку 26.05.17. Формат 60х90/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman. Друк різнографічний.

Ум. друк. арк. 15.0. Обл. вид. арк. 22.1. Наклад 300. Зам. 18.

Видавець і виготовлювач

Видавництво Житомирського державного університету імені Івана Франка

м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

серія ЖТ №10 від 07.12.04 р.

електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua